

**DARSTELLUNG UND
STRUKTURUNTERSUCHUNG VON
GEMISCHTEN POLYHALOGENIDEN
DES 2,2' -BICHINOLINS
UND 2,2' -BIPYRIDINS**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Axel Parlow
aus Prenzlau

1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546605_0063

Druck: Copy-Center in Dahlem

Ladenbergstraße 2-4

1000 Berlin 33

Tel. 821 42 27

DARSTELLUNG UND STRUKTURUNTERSUCHUNG
VON GEMISCHTEN POLYHALOGENIDEN
DES 2,2'-BICHINOLINS
UND 2,2'-BIPYRIDINS

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Axel Parlow
aus Prenzlau

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Hartl

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 7. 9. 1983

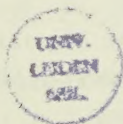
Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Hartl danke ich sehr herzlich für die ständige Anleitung, die stete Diskussionsbereitschaft und die Hilfestellung bei Problemfällen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für die zahlreichen Tips bei Problemen der Strukturaufklärung, Herrn Dr. W. Dreißig für die Messungen am Diffraktometer, Herrn K.-P. Bigalke für die Präparation einiger Verbindungen, und den Mitarbeitern der chemischen Institute für die spektroskopischen Messungen und Analysen.

Den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, ganz besonders Frau I. Brüdgam, danke ich für die ständige Unterstützung und die angenehme, kollegiale Atmosphäre.

Die Schriftform der Arbeit wurde am Robert-Koch-Institut des Bundesgesundheitsamtes auf dem Rechner der Abteilung A V mit Hilfe des Textverarbeitungssystems RUNOFF erstellt; für die Möglichkeit der Benutzung danke ich herzlich Herrn Priv. Doz. Dr. H. Labischinski.



INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	6
2	ALLGEMEINES	9
	2.1 Bindungsvorstellungen	9
	2.2 Darstellung und Eigenschaften	12
	2.3 Experimentelles	16
3	2,2'-BICHINOLINIUM-IODDICHLORID	18
	3.1 Darstellung	18
	3.2 Strukturbestimmung	20
	3.3 Diskussion	21
4	2,2'-BICHINOLINIUM-DIIOD-TRICHLORID	26
	4.1 Darstellung	26
	4.2 Strukturbestimmung	27
	4.3 Diskussion	28
5	DARSTELLUNG DER 2,2'-BIPYRIDIN-VERBINDUNGEN	34
6	2,2'-BIPYRIDINIUM-HYDRONIUM-BIS-IODDIBROMID	37
	6.1 Strukturbestimmung	37
	6.2 Diskussion	41
7	2,2'-BIPYRIDINIUM-DIIOD-TRIBROMID	48
	7.1 Strukturbestimmung	48
	7.2 Diskussion	49
8	2,2'-BIPYRIDINIUM-PENTAIOD-DIBROMID	55
	8.1 Strukturbestimmung	55

8.2	Diskussion	58
9	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	65
10	VERGLEICHENDE DISKUSSION	73
11	ZUSAMMENFASSUNG	80
A	TEMPERATURFAKTOREN-TABELLEN	84
B	KLEINSTE-QUADRATE-EBENEN	89
C	DIFFRAKTOGRAMME	90
D	LITERATURVERZEICHNIS	98

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

A. Parlow und H. Hartl
Acta Cryst. B35, 1930 (1979)

Die Listen der Strukturfaktoren sind hinterlegt im
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität Berlin

Abt. Prof. Dr. Hartl
Fabeckstraße 34/36
D-1000 Berlin 33

EINLEITUNG	KAPITEL 1
------------	-----------

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen an Polyhalogeniden sollten einige gemischte Polyhalogenide hergestellt und ihre Strukturen röntgenographisch aufgeklärt werden. Diese Verbindungen, die vom bindungstheoretischen Aspekt her interessant sind, weisen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen gemeinsame Grundprinzipien der Molekülanordnung und -geometrie auf. Die Gültigkeit dieser Prinzipien sollte nun an strukturell unaufgeklärten oder neu dargestellten Verbindungen überprüft werden; dabei wurden aus Überschaubarkeitsgründen nur solche Substanzen betrachtet, die aus zwei verschiedenen Halogen-Komponenten (Iod und Chlor bzw. Iod und Brom) bestehen und eine einfache negative Ladung tragen.

Von den gemischten Trihalogeniden sind alle Kombinationen aus Chlor, Brom und Iod bekannt und meist auch durch Strukturuntersuchung eindeutig bestimmt. Die Anionen sind weitgehend linear aufgebaut. Der Typ X-Y-X (mit gleichen endständigen Atomen) tritt sowohl symmetrisch wie auch asymmetrisch in den Bindungslängen auf. In Tabelle 1 sind beispielhaft einige Trihalogenidanionen mit den zugehörigen Bindungslängen und -winkeln aufgeführt (teilweise entnommen aus <1>).

Tabelle 1: Geometrie einiger Trihalogenid-Anionen

Anion	Abstand	Abstand	Winkel	Literatur
X-Y-Z	X-Y	Y-Z	X-Y-Z	

Cl-I-Cl	2.55	2.55	179.5	<2>
Cl-I-Cl	2.47	2.69	177	<3>
Cl-Br-Cl	2.361	2.402	174.8	<4>
Cl-Br-Cl	2.396	2.404	178.9	<4>
Br-I-Cl	2.55	2.84	178.9	<5>
Br-I-Br	2.62	2.78	178.0	<6>
I-I-Br	2.777	2.906	178.0	<7>

Von gemischten fünfkernigen Polyhalogeniden (ohne Fluor) war zu Beginn dieser Untersuchungen lediglich das ICl_4^- -Anion strukturell gesichert: als quadratisch-planares Molekül mit I-Cl-Abständen von 2.42 bis 2.60 Å und Winkeln von 89.2 bis 90.6 Grad <8> <9>. Als weitere Strukturmöglichkeit in Betracht gezogen werden mußte auch die von I_5^- her bekannte V-Form: Abstände von 2.82 bis 3.17 Å treten hier auf, die Winkel betragen 95.1 und 174.2 Grad <10>.

Pentahalogenid-Anionen dieser Art konnten zwar in unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt und auch spektroskopisch untersucht werden <11> <12>, eine Zuordnung

zu einer der beiden bekannten Typen (oder zu einer anderen Anordnung) gab es jedoch nicht. Hier sollte im Rahmen dieser Untersuchung die Röntgenstrukturanalyse als eindeutige Analysenmethode die fehlenden Beweise liefern.

ALLGEMEINES	KAPITEL 2
-------------	-----------

2.1 Bindungsvorstellungen

Polyhalogenid-Anionen entstehen formal durch ein- oder mehrfache Addition eines Halogens oder einer Interhalogenverbindung (Lewis-Säure) an ein Halogenid-Anion (Lewis-Base). Für die einfach negativ geladenen Anionen gelten die allgemeinen Formeln XY_2^- , $X_2Y_3^-$, XY_4^- , XY_6^- , $X_3Y_4^-$ oder $X_2Y_5^-$ ($X, Y = Cl, Br, I$). Klassische Bindungsvorstellungen vermögen die Existenz solcher Substanzen nicht zu erklären.

Die ersten Interpretationsversuche zogen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Halogenid und polarisiertem Halogen <13> oder lokalisierte kovalente Bindungen durch Herleitung über sp^3d - bzw. sp^3d^2 -Hybrid-Atomorbitale heran; diese wurden formuliert durch Anhebung von p-Elektronen auf d-Orbitale <14>. Bei vielen bisher aufgeklärten Strukturen versagen jedoch diese Modellvorstellungen.

Stattdessen hat sich eine Erklärungsweise durchgesetzt, die auf einer einfachen MO-Abschätzung beruht <15> <16> <17>

<18>. Ursprünglich für das I_3^- -Anion formuliert, läßt sie sich problemlos auch auf andere Polyhalogenide übertragen. Zur Erklärung der Bindungen reicht die Betrachtung der Wechselwirkungen der äußeren p-Orbitale völlig aus: Im Falle des I_3^- sind insgesamt 16 5p-Elektronen auf die einzelnen Orbitale zu verteilen. Definiert man die Annäherungsrichtung der drei Atome (die "Bindungsachse") mit x, so weisen die einzelnen p_y - und p_z -Orbitale keine Überlappungen auf, sie bleiben individuelle Atomorbitale und sind mit insgesamt $2 \cdot 2 \cdot 3 = 12$ Elektronen voll besetzt. In x-Richtung hingegen überlappen die p_x -Orbitale unter Bildung eines bindenden, eines nichtbindenden und eines antibindenden Molekülorbitals. Die verbleibenden vier Elektronen verteilen sich demnach auf das bindende und das nichtbindende Orbital unter Bildung einer Dreizentren-Vierelektronen-Bindung ($3c,4e$) mit einer Bindungsordnung von etwa $1/2$.

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich Berechnungen durchführen, die für eine gegebene Anzahl und Art von Atomen die energetisch günstigste Struktur voraussagen <19> <20> <21> <22> <23> <24>. Aus der Beschränkung auf p-Orbitale folgt als wesentliches Strukturmerkmal, daß die Bindungswinkel 90 oder 180 Grad betragen sollten; eine Bedingung, die von den bisher untersuchten Verbindungen im allgemeinen erfüllt wird, allerdings sind die Werte oft verzerrt durch intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen und Packungseffekte. In zufriedenstellender Näherung lassen sich aufgrund der energetischen Betrachtungen auch die Bindungslängen berechnen.

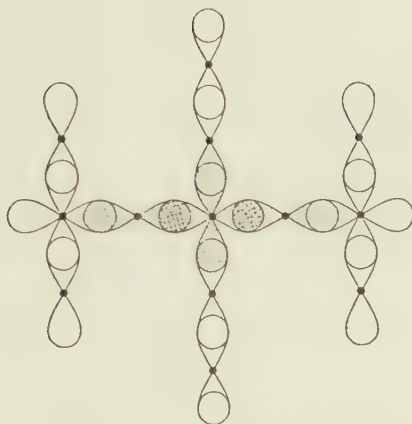


Abbildung 1: Schema der überlappenden p-Orbitale einer Polyiodid-Schichtstruktur (aus <25>)
(die Atome der gedanklichen Ausgangsstruktur I_3^- sind dunkel schattiert)

Diese Überlegungen können auf alle Verbindungen der Halogene untereinander angewendet werden, seien sie nun geladen oder neutral. In diesem Sinne kann man zum Beispiel Polyiodide als Fragmente der Schichten des kristallinen Iods betrachten, oder gemischte Polyhalogenide als Fragmente der Strukturen der Interhalogenverbindungen. (siehe Abbildung 2; <26> <27> <28>)

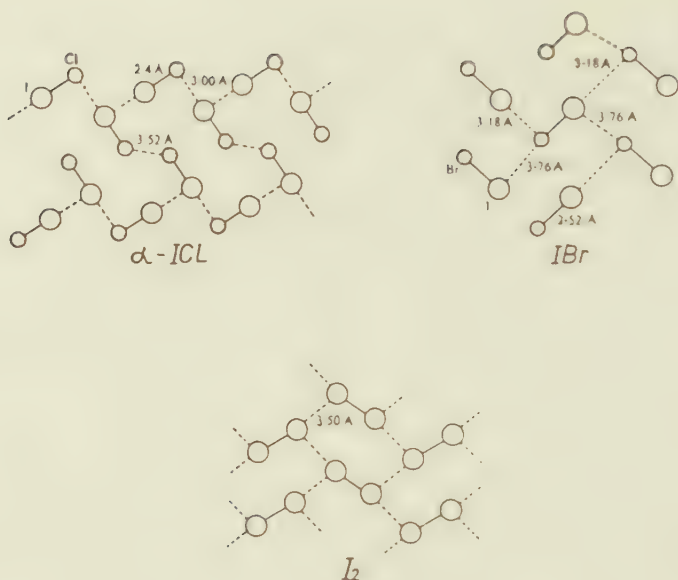
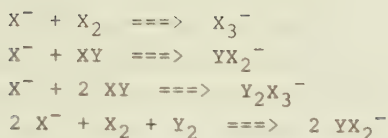


Abbildung 2: Schichtstrukturen von I_2 , ICl und IBr

2.2 Darstellung und Eigenschaften

Den bindungstheoretischen Vorstellungen entsprechend lassen sich Polyhalogenid-Anionen durch Umsetzung von Halogen oder Interhalogenverbindung mit Halogenid erhalten:



Diese Umsetzungen finden zweckmäßigerweise in Lösung statt. Das Lösungsmittel darf selbstverständlich zu keinen störenden Nebenreaktionen führen; so darf es im konkreten Fall der Halogenverbindungen nicht durch die eingesetzten Halogene oxidierbar oder halogenierbar sein.

Solange sich die Komponenten in gelöstem Zustand befinden, ist es nicht immer gerechtfertigt, von einem eindeutigen Reaktionsablauf auszugehen: Mehrere nebeneinander vorliegende Gleichgewichte können sich gegenseitig beeinflussen und überlagern. So zersetzen sich gelöste heteronukleare Pentahalogenide leicht wieder in Trihalogenide und Halogen bzw. Interhalogenverbindung <12> <29> , während beispielsweise Polyiodide je nach Konzentration und Lösungsmittel wahrscheinlich in höheren Aggregaten auftreten <30> <31> . In Lösung eindeutig charakterisiert werden konnte bisher ein dreikerniges Anion in symmetrischem und asymmetrischem Aufbau <32> <33> <34> .

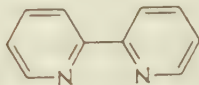
Im festen Zustand machen sich als stabilitätsbestimmende Faktoren die Größe, Form und Ladung der Kationen bemerkbar. Ein kleines, kompaktes Kation wie etwa ein Metallion verzerrt durch seine konzentrierter auf engerem Raum wirkenden Coulomb-Kräfte im Kristallverbund das Anion stark und verringert somit dessen Stabilität. Auch liegt das Gleichgewicht z. B. der Reaktion $R^+X_3^- \rightleftharpoons R^+X^- + X_2$ bei kleinen Kationen wegen des größeren Gewinnes an

Gitterenergie durch den höheren Madelung-Anteil weitgehend auf der rechten Seite. Die Verbindung $K^+I_2Cl_3^-$ beispielsweise zersetzt sich leicht in KCl und ICl <35> , während Verbindungen desselben Anions mit größeren Kationen relativ stabil sein können, wie später gezeigt wird. Der Einfluß der Form - etwa der Symmetrie - des Kations auf die Stabilität der Verbindungen konnte durch vergleichende Messungen ermittelt werden <36> . Der Einfluß der Ladung zeigt sich daran, daß erst äußerst wenige Verbindungen mit mehrfach geladenen Kationen synthetisiert werden konnten. In jedem Fall handelt es sich hierbei um Komplexkationen mit Ladungsdelokalisation.

Insgesamt bleibt festzustellen, daß eine einzelne positive Ladung, möglichst noch über einen größeren Raum delokalisiert, die besten Voraussetzungen für ein stabiles Produkt und damit für die röntgenographische Untersuchung am Einkristall bildet. Daher wurden für die vorliegende Untersuchung die Kationen des 2,2'-Bichinolins (BQ, $C_{18}H_{12}N_2$) und des 2,2'-Bipyridins (BP, $C_{10}H_8N_2$), die außerdem vergleichsweise einfach herstellbar sind, ausgewählt.



BQ



BP

Doch auch unter Berücksichtigung dieser Faktoren sind die Schwierigkeiten auf dem an sich recht einfach erscheinenden Syntheseweg nicht immer überwunden: Zum einen darf bei vielen Verbindungen die Tendenz zur Wiederzersetzung, besonders unter Energiezufuhr (etwa im Röntgen-, im Laser- oder Infrarotstrahl) oder auch einfach nur bei Entzug des Lösungsmittels, nicht übersehen werden. Hierbei bleibt das elektronegativere Element als Halogenid zurück; aus ICl_2^- wird also Cl^- und ICl . Dies schränkt zum Beispiel die Möglichkeit von spektroskopischen Untersuchungen erheblich ein. Hinzu kommen die Empfindlichkeit gegen Hydrolyse - auch schon durch Spuren von Luftfeuchtigkeit am isolierten Kristall - sowie gegen Reduktion an Metall - etwa bei der Kristallmanipulation.

Zum anderen ist es oft nicht möglich, ein einheitliches, analysenreines Produkt zu isolieren. Es liegen mehrere Gleichgewichte nebeneinander vor (z.B. Trihalogenid - Pentahalogenid); einzelne beteiligte Stoffe können sich teilweise umwandeln und Nebenreaktionen bewirken (z.B. die Bildung von Iod aus Iodid und Iodbromid). Eine Trennung und Reinigung der entstandenen Abscheidungen durch Umkristallisation ist bei vergleichbaren Löslichkeitsprodukten aussichtslos, da eine erneute Auflösung die Einstellung eines neuen Gleichgewichts mit entsprechenden Umlagerungen oder Zersetzungen bewirkt. Es bilden sich somit vielfach Abscheidungen unterschiedlicher Zusammensetzung aus, wodurch Elementaranalysen ihre Aussagekraft verlieren. Eine Auftrennung der Produkte durch mechanische Trennung (Sortierung der Kristalle unter dem Mikroskop) scheitert im allgemeinen an ihrer Instabilität.

Dazu kommt als drittes das grundsätzliche Problem jeder

Kristallstrukturanalyse, für die Röntgenographie geeignete Einkristalle zu isolieren und vorzubereiten. Vielfach ist es unmöglich, erfolgversprechende Kristalle gezielt herauszusuchen; vielmehr ist man gezwungen, viele Kristalle abzufüllen und zu hoffen, daß wenigstens ein geeigneter dabei ist, der den röntgenographischen Ansprüchen genügt.

Aus all diesen Problemen folgt sehr häufig, daß die eindeutige Identifizierung einer Substanz letztlich erst durch die Röntgenstrukturanalyse gelingt; dies bringt weitere Probleme im Anfangsstadium der Strukturaufklärung. Eine Phasenanalyse der vorliegenden Substanzgemische ist so erst nach der Aufklärung möglich, wenn die zu jeder Verbindung gehörenden Pulverdiffraktogramme aus den Einkristalldaten errechnet werden können.

2.3 Experimentelles

Die Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden mit Stoe- und Nonius-Kameras angefertigt, die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Philips-Diffraktometer aufgenommen. In allen Fällen wurde Kupfer-K α -Strahlung mit Ni-Filter benutzt.

Die Vermessung der Einkristall-Reflexe wurde für alle Substanzen im Institut für Kristallographie der FU Berlin an einem rechnergesteuerten Siemens-Diffraktometer durchgeführt. Die Aufzeichnung erfolgte in θ - 2θ -Abtastung. Die verwendete Strahlung war für BPHI₅Br₂ (Kapitel 8) Kupfer-K α mit Ni-Filter; für alle anderen untersuchten Verbindungen Molybdän-K α mit Zr-Filter.

Die Berechnungen erfolgten auf den Control-Data-Großrechnern Cyber 172, CD 170-835 und Cyber 175 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der FU Berlin und des Wissenschaftlichen Rechenzentrums Berlin. Benutzt wurden die Programmsysteme XRAY76 <37>, MULTAN <38> und ABSCOR <39>. Die Atomformfaktoren und die Koeffizienten für den Realteil der Dispersionskorrektur für Cl, I und Br wurden den "International Tables for X-Ray-Crystallography" <40> entnommen.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden ein IR-Spektrometer Beckmann IR11 und ein Raman-Spektrometer Cary 82 (Anregung 6471 Å) verwendet. Die IR-Aufnahmen erfolgten in Nujol-Aufschlammung.

Die C-H-N-Analysen wurden auf einem Gerät Perkin-Elmer 240 durchgeführt.

3.1 Darstellung



Zur Herstellung des Kations des 2,2'-Bichinolins (BQ), der Vorstufe auch für das 2,2'-Bichinolinium-diiod-trichlorid, wird 2,2'-Bichinolin in 32-prozentiger Salzsäure gelöst und die Lösung bis zur Abscheidung hellgelber Kristalle des 2,2'-Bichinoliniumchlorids eingeengt. Auf eine vollständige Trocknung der Kristalle kann verzichtet werden.

Da das 2,2'-Bichinolin an den Stickstoffatomen beider Chinolinsysteme protoniert werden kann, existieren auch ein Mono- und ein Di-Kation. Für die weiteren Reaktionen war daher eine Feststellung der Protonierungsstufe sinnvoll. Die C-H-N-Analyse der noch leicht salzsäurefeuchten Kristalle von 59.5 % C, 5.0 % H und 7.5 % N sowie eine potentiometrische Bestimmung des Chlor-Gehalts (etwa 25 %) deutete auf zweifache Protonierung hin (theoretische Werte für das Di-Kation: 65.7 % C, 4.3 % H, 8.5 % N, 21.6 % Cl; für das Mono-Kation: 73.9 % C, 4.5 % H, 9.6 % N, 12.1 % Cl).

Die chemische Literatur gibt keine Auskünfte über diese Verbindung, es ist nur von "HCl-Salz" die Rede.

Untersuchungen am strukturell ähnlichen 2,2'-Bipyridin zeigten, daß in nicht allzu starker Säure (etwa 1n HCl) das Mono-Kation vorliegt, während das Di-Kation nur in extrem saurer Lösung (z.B. 10n HCl) existiert <41> <42>. Aus HCl-gesättigter Lösung entsteht als Festkörper das Di-hydrochlorid <43>. Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf das 2,2'-Bichinolin erscheint plausibel.

Die weiteren Umsetzungen des Hydrochlorids finden allerdings in neutralen organischen Lösungsmitteln statt (ICl zersetzt sich z.B. in wässrigen Lösungen sofort). Es muß daher eine Rückreaktion zum Mono-Kation angenommen werden, wofür auch die Analysenergebnisse sprechen.

Die Kristalle des Hydrochlorids werden in einer 1:1-Mischung von 1,2-Dichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung wird langsam mit wenig Iodmonochlorid (im Unterschuß) versetzt und einige Tage stehen gelassen. Allmählich kristallisieren gelbe Nadeln des gesuchten 2,2'-Bichinolinium-ioddichlorids ($BQH^+ICl_2^-$) aus, das Produkt ist weitgehend einheitlich. Die C-H-N-Analyse ergab (theoretische Werte in Klammern) 46.59 % C (47.47 %), 2.81 % H (2.86 %) und 5.98 % N (6.15 %). Eine Halogen-Einzelanalyse wurde nicht durchgeführt, das Verhältnis I:Cl wurde potentiometrisch mit $AgNO_3$ zu 2:1 bestimmt. Die aus der Mutterlauge abgesaugten Kristalle sind an der Luft für einige Stunden stabil, so daß sie relativ problemlos in für die Röntgenbeugung geeignete Glaskapillaren abgefüllt werden können.

Bei Verwendung einer größeren Menge ICl (Überschuß) entsteht

hingegen bevorzugt das Diiod-trichlorid.

3.2 Strukturbestimmung

Zur weiteren Untersuchung wurde ein gelber, nadelförmiger Einkristall von etwa $0.3 \times 0.1 \times 0.7$ mm verwendet.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden zur Raumgruppen- und Zellparameterbestimmung angefertigt. Die Substanz kristallisiert monoklin, die systematischen Reflexauslöschungen (hkl nur vorhanden für $h+k=2n$; $h0l$ nur für $l=2n$) lassen nur die Raumgruppe Cc (No. 9) oder - für den zentrosymmetrischen Fall - $C2/c$ (No. 15) zu.

Die genaue Gitterkonstantenbestimmung auf dem Diffraktometer ergab:

$$a = 12.357(5) \text{ \AA}$$

$$b = 16.326(6) \text{ \AA}$$

$$c = 17.123(6) \text{ \AA}$$

$$\text{Beta} = 87.41(8) \text{ Grad}$$

$$V = 3450.77$$

$$D_c = 1.752 \quad (\text{für } Z = 8)$$

$$MG = 455.12$$

$$\text{Summenformel } C_{18}H_{13}Cl_2IN_2$$

$$F(000) = 1776$$

Im Beugungswinkelbereich 2.75 bis 26 Grad wurden 3455 kristallographisch unabhängige Reflexe vermessen, davon wurden 2384 mit einer Intensität größer als $2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft.

Aus der Reflexstatistik ergab sich das wahrscheinliche Vorliegen von Zentrosymmetrie, also die Raumgruppe C2/c (No. 15). Die Teilstruktur der Halogenatome wurde aus Pattersonsynthesen ermittelt, die der Stickstoff- und Kohlenstoffatome aus anschließenden Differenz-fouriersynthesen. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$, mit Berücksichtigung von Absorption ($\mu = 22 \text{ cm}^{-1}$, maximaler Transmissionsfaktor $T_{\text{max}} = .914080$, minimaler Transmissionsfaktor $T_{\text{min}} = .530087$), mit Extinktionskorrektur und mit einer Gewichtung der Reflexe nach $w = x * y$ ($x=1$ für $\sin\theta > B$; $x=\sin\theta/B$ für $\sin\theta < B$; $y=1$ für $C > F_{\text{obs}}$; $y=C/F_{\text{obs}}$ für $C < F_{\text{obs}}$; $B=0.32$; $C=140$) ergab einen endgültigen R-Wert von 5.4 % (gewichtet 6.0 %). Auf eine Einbeziehung der Wasserstoffatome wurde wegen des vergleichsweise geringen Streubeitrages verzichtet, alle anderen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die maximale Restelektronendichte in der Differenzfouriersynthese betrug $0.89 \text{ e\AA}^{-3}$.

3.3 Diskussion

Das ICl_2^- -Anion ist, wie erwartet, auch in dieser Verbindung linear aufgebaut (siehe Abbildung 3). Die I-Cl-Abstände von 2.536(4) und 2.553(4) Å entsprechen den in vergleichbaren Substanzen gefundenen (siehe Kapitel 10). Die beiden Doppelringe des Kations sind weitgehend eben (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.018(13) Å) und gegeneinander (um die C2-C2'-Einfachbindung) um 3.23 Grad verdreht. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht signifikant von denen des freien Bichinolins

<44>, allerdings dürfte das Bichinolinium-Kation (analog zum Bipyridinium-Kation <43>) aufgrund der Stickstoff-Proton-Wechselwirkung bevorzugt in cis-Konfiguration - bezogen auf die Stickstoff-Atome - vorliegen, während sich das freie Bichinolin in trans-Stellung orientiert.

Die auf den ersten Blick unvermutete ziemlich "einseitige" Lage des Anions relativ zum Kation - in der y-z-Projektion (Abbildung 3) scheint das Anion zusammenhanglos neben einem Pyridinring zu liegen - findet ihre Erklärung in den Packungsverhältnissen in der Elementarzelle (Abbildung 4): Das Anion liegt mit seinen Ladungszentren, den elektronegativen Chloratomen, auf beiden Seiten in unmittelbarer Nähe der positiven Ladungszentren, den protonierten Stickstoffatomen. Der Abstand von Cl1 zu N1 im Ringsystem A beträgt 3.495(7) Å, der von Cl2 zu N1' im Ringsystem B, mit A über die Symmetriebeziehung $1/2-x$, $y-1/2$, $1/2-z$ verbunden, beträgt 3.523(7) Å. Dies liegt in einem Bereich, der eine Wasserstoff-Brückenbindung N-H...Cl in Betracht ziehen läßt. Hierbei liegt Cl1 1.65(4) Å unterhalb der Ebene des Ringsystems A, Cl2 liegt 2.04(4) Å oberhalb der Ebene des Systems B. Das Anion verbindet damit zwei Bichinolinsysteme wie eine Achse zwei Räder, wobei die besten Ebenen der beiden Bichinolinsysteme zueinander einen Winkel von 67.1 Grad bilden. Die Abstände zu den jeweils zum anderen Chinolinsystem gehörenden Stickstoffatomen sind mit 3.657(7) (Cl1-N1') und 3.564(7) Å (Cl2-N1) nur unwesentlich länger. Dies läßt darauf schließen, daß die positive Ladung und damit das Proton nicht an eines der beiden Stickstoffatome fixiert ist; vielmehr scheint eine Fehlordnung vorzuliegen, in der das Proton abwechselnd an eines der beiden Stickstoffatome gebunden ist. Damit wird in der durch die Röntgenbeugung

erfolgenden Mittelung über viele Einzelmoleküle eine Verschmierung der positiven Ladung vorgetäuscht.

Bemerkenswert ist ferner, daß sich die Atome Cl1 und Cl2 durch Symmetriebeziehung mit 3.711(5) Å so nahe kommen (durch eine gestrichelte Linie markiert), daß der van-der-Waals-Abstand für Cl⁻ (3.6 Å) nahezu erreicht wird. Der Winkel Il-Cl2...Cl1' beträgt hierbei 145.1(1) Grad. Die anderen auftretenden intermolekularen Halogen-Kontaktabstände sind alle größer als 4.3 Å.

Tabelle 2: Fraktionelle Atomkoordinaten des BQH⁺ICl₂⁻

I1	.17681(4)	.24667(4)	.24926(3)
Cl1	.1891(3)	.3971(2)	.2886(2)
Cl2	.1687(3)	.0972(2)	.2094(2)
N1	.3317(6)	.4576(4)	.4506(4)
C2	.2903(7)	.4811(5)	.5205(5)
C3	.3404(7)	.4580(6)	.5899(5)
C4	.4325(7)	.4109(6)	.5840(5)
C5	.5727(8)	.3393(6)	.5005(6)
C6	.6118(8)	.3176(6)	.4263(6)
C7	.5557(9)	.3435(6)	.3595(6)
C8	.4636(8)	.3898(6)	.3664(5)
C9	.4235(6)	.4115(5)	.4427(5)
Cl10	.4769(6)	.3859(5)	.5091(5)
N1'	.1538(6)	.5436(5)	.4492(4)
C2'	.1923(6)	.5313(5)	.5202(5)
C3'	.1415(7)	.5646(6)	.5884(5)
C4'	.0511(7)	.6105(6)	.5823(5)
C5'	-.0885(8)	.6697(6)	.4974(6)
C6'	-.1240(9)	.6808(6)	.4238(7)
C7'	-.0673(9)	.6472(7)	.3572(6)
C8'	.0245(8)	.6019(6)	.3653(6)
C9'	.0633(7)	.5900(5)	.4414(5)
Cl10'	.0076(6)	.6243(5)	.5075(5)

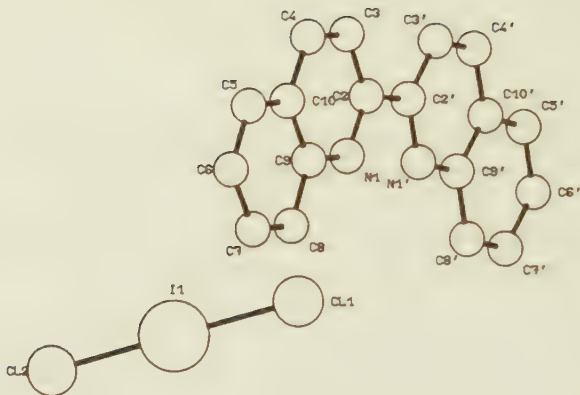


Abbildung 3: $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$

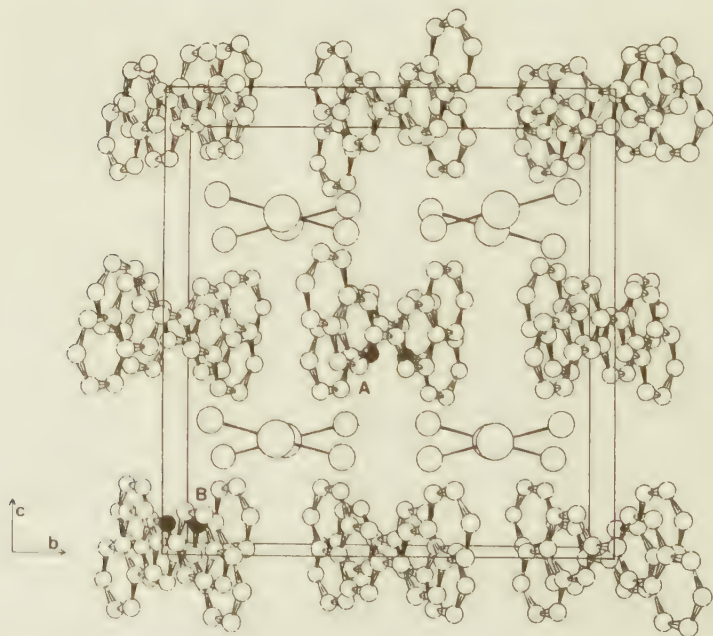


Abbildung 4: Elementarzelle des $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$ (y-z-Projektion)
(die Stickstoffatome in den Ringsystemen A und B
sind durch ausgefüllte Kreise dargestellt)

Tabelle 3: Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad) des $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$

I1 - C11	2.553(4)	C11 - I1 - C12	178.8(1)
I1 - C12	2.536(4)		
N1 - C2	1.34(1)	C2 - N1 - C9	122.0(7)
C2 - C3	1.42(2)	N1 - C2 - C3	120.7(7)
C2 - C2'	1.46(2)	N1 - C2 - C2'	116.1(7)
C3 - C4	1.37(2)	C3 - C2 - C2'	123.1(7)
C4 - C10	1.43(2)	C2 - C3 - C4	118.7(8)
C5 - C6	1.38(2)	C3 - C4 - C10	120.5(8)
C5 - C10	1.41(2)	C6 - C5 - C10	119.4(9)
C6 - C7	1.43(2)	C5 - C6 - C7	119.8(9)
C7 - C8	1.37(2)	C6 - C7 - C8	121.8(9)
C8 - C9	1.42(2)	C7 - C8 - C9	118.1(9)
C9 - N1	1.36(1)	N1 - C9 - C8	118.8(8)
C9 - C10	1.40(2)	N1 - C9 - C10	120.3(7)
N1' - C2'	1.34(1)	C8 - C9 - C10	120.9(8)
C2' - C3'	1.41(2)	C4 - C10 - C5	122.3(8)
C3' - C4'	1.35(2)	C4 - C10 - C9	117.7(7)
C4' - C10'	1.43(2)	C5 - C10 - C9	120.0(8)
C5' - C6'	1.37(2)	C2' - N1' - C9'	120.0(7)
C5' - C10'	1.42(2)	C2 - C2' - N1'	114.6(7)
C6' - C7'	1.42(2)	C2 - C2' - C3'	123.4(7)
C7' - C8'	1.37(2)	N1' - C2' - C3'	122.0(8)
C8' - C9'	1.42(2)	C2' - C3' - C4'	119.3(8)
C9' - N1'	1.36(2)	C3' - C4' - C10'	120.0(8)
C9' - C10'	1.41(2)	C6' - C5' - C10'	119.2(9)
N1 ... C11	3.495(7)	C5' - C6' - C7'	121.(1)
N1' ... C11	3.657(7)	C6' - C7' - C8'	121.(1)
N1'* ... C12	3.523(7)	C7' - C8' - C9'	118.8(9)
N1* ... C12	3.564(7)	N1' - C9' - C8'	118.5(8)
C11* ... C12	3.711(5)	N1' - C9' - C10'	120.9(7)
		C8' - C9' - C10'	120.5(8)
		C4' - C10' - C5'	122.8(8)
		C4' - C10' - C9'	117.8(8)
		C5' - C10' - C9'	119.4(8)

* aus den in der Tabelle angegebenen
Koordinaten erzeugt durch die
Symmetrieeoperation $1/2-x, y-1/2, 1/2-z$

4.1 Darstellung



Die Präparation der Verbindung erfolgt entsprechend der des Iod-dichlorids, nur wird eine größere Menge ICl (im Überschuß 2:1) zugesetzt und die Lösung sofort mit warmem CCl_4 verdünnt. Nach wenigen Stunden kristallisieren orange gefärbte Nadeln des Produkts aus. Wie bereits erwähnt, bildet sich bei genügender Konzentration an ICl bevorzugt das Diiod-trichlorid, in geringerem Umfang hingegen das Ioddichlorid. Auch bei dieser Verbindung sind die Kristalle an Luft ausreichend stabil, um in Glaskapillaren abgefüllt werden zu können. Die Elementaranalyse ergab (theoretische Werte in Klammern): 35.16 % C (34.98 %), 2.16 % H (2.11 %), 4.44 % N (4.53 %), 17.82 % Cl (17.25 %) und 38.69 % I (41.13 %).

4.2 Strukturbestimmung

Von einem Kristall von etwa $0.1 \times 0.1 \times 0.8$ mm wurden mit Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen Gitterkonstanten- und Raumgruppenbestimmung durchgeführt. Die Substanz kristallisiert orthorhombisch, die Reflexstatistik (0kl nur vorhanden für $k=2n$, h0l für $l=2n$ und hk0 für $h+k=2n$) läßt nur die zentrosymmetrische Raumgruppe Pbcn (No. 60) zu. Die genaue Gitterkonstantenbestimmung auf dem Diffraktometer ergab

$$a = 4.532(2) \text{ \AA}$$

$$b = 22.773(6) \text{ \AA}$$

$$c = 19.729(6) \text{ \AA}$$

$$V = 2036.18$$

$$D_c = 2.01 \quad (\text{für } Z = 4)$$

$$MG = 617.48$$

$$\text{Summenformel } C_{18}H_{13}Cl_3I_2N_2$$

$$F(000) = 1168$$

Vermessen wurden 2027 kristallographisch unabhängige Reflexe im Bereich $\theta = 2$ bis 26° , hiervon wurden 1655 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet klassifiziert.

Auch bei dieser Substanz erfolgte die Bestimmung der Schweratome aus Pattersonsynthesen, die der übrigen Atome (ohne Wasserstoff) aus Differenzfouriersynthesen. Die anisotropen Verfeinerungsrechnungen mit Extinktionskorrektur, Absorptionskorrektur ($\mu = 35.2 \text{ cm}^{-1}$;

$T_{\max} = .697617$; $T_{\min} = .640808$) und Gewichtung ($w = 1/\sigma(I)$) ergaben einen gewichteten R-Wert von 2.4 % (ungewichtet 4.7 %). Die maximale Restelektronendichte betrug $0.92 \text{ e\AA}^{-3}$.

4.3 Diskussion

Mit dieser Verbindung wurde zum ersten Mal eine Struktur des Anionentyps $X_2Y_3^-$ aufgeklärt. Die vorher bekannten Typen von Pentahalogeniden (I_5^- bzw. ICl_4^-) weisen V-förmige oder quadratisch-planare Geometrie auf (siehe Kapitel 1).

Das Anion $I_2Cl_3^-$ besitzt wie das Pentaiodidion I_5^- eine V-förmige Struktur (Abbildung 5). Zwei Moleküle ICl sind über das positiv polarisierte Iod unter einem Winkel von 101.56° an ein Chloratom gebunden. Die fünf Atome liegen in einer Ebene (maximale Abweichung $0.002(2) \text{ \AA}$). Innerhalb der kristallographischen Genauigkeit weist das Anion eine Eigensymmetrie ($mm2$ bzw. C_{2v}) auf. Das zentrale Chloratom sitzt auf der zweizahligen Achse, alle fünf Atome des Anions liegen ungefähr auf einer der beiden Spiegelebenen der Punktgruppe $mm2$. Die beiden von einem Iodatome ausgehenden I-Cl-Bindungen sind unterschiedlich lang, die längere Bindung liegt an der Spitze der V-Formation. Diese Differenz der Bindungslängen ist noch wesentlich größer als beim Bichinolinium-ioddichlorid.

Eine deutliche Analogie ist feststellbar zur Struktur des dimeren Iodtrichlorids (Abbildung 7): Auch in diesem ist der Abstand zu den endständigen Chloratomen deutlich kürzer als zum verbrückenden $\langle 45 \rangle$. Vergleichbar hiermit ist auch die

beim α -ICl ermittelte intermolekulare Verknüpfung der ICl-Moleküle, wo eine analoge Gruppierung mit einem Winkel I-Cl-I von 102.3 Grad und einem Winkel Cl-I-Cl von 178.6 Grad vorliegt <27> (siehe auch Abbildung 2, Seite 12).

Die Struktur des Kations zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede zum freien Bichinolin oder zum Bichinolinium-Kation in der ICl_2^- -Verbindung. Die beiden Chinolingruppen sind nahezu eben (maximale Abweichung von den besten Ebenen 0.03(2) Å) und um die C2-C2'-Bindungsachse um 16.6 Grad verdreht. Die Stickstoffatome liegen in cis-Stellung.

Entsprechend der Raumgruppensymmetrie sollte das Proton des Kations auf der zweizähligen Achse sitzen. Eine daraus zu formulierende gegabelte, symmetrische Wasserstoff-Brückenbindung zu beiden Stickstoffatomen ist aber unwahrscheinlich, wie beim analog aufgebauten 2,2'-Bipyridinium-Kation festgestellt wurde <43>. Anzunehmen ist daher hier - und die aus Differenzfouriersynthesen sich ergebenden Hinweise unterstützen dies - , daß das Proton fehlgeordnet und abwechselnd an eines der beiden Stickstoffatome gebunden ist (siehe Abbildung 8). Es scheint demnach ein ähnlicher Aufbau wie beim $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$ (siehe Kapitel 3) vorzuliegen. Der Abstand des zentralen Chloratoms zu den Stickstoffatomen von 3.685 Å macht allerdings eine starke Wasserstoff-Brückenbindung N-H...Cl unwahrscheinlich.

Bemerkenswert bei Betrachtung der Anordnung innerhalb der Elementarzelle (Abbildung 6) ist die äußere Ähnlichkeit der Form der Ionen. Die Spitze des Anions ist in die durch die 2,2'-Verknüpfung ausgebildete halbkreisförmige Öffnung des

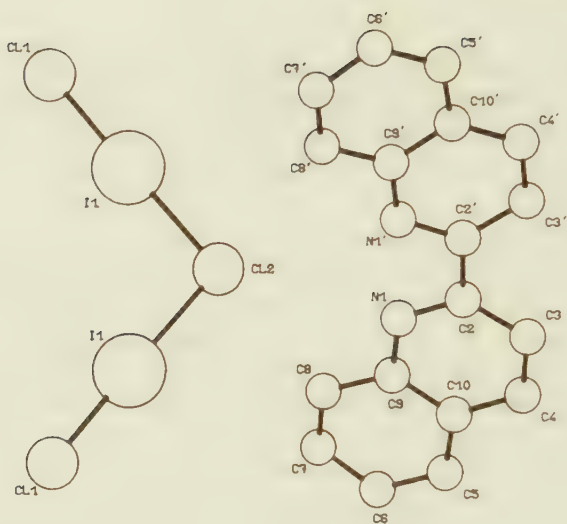


Abbildung 5: BQH⁺I₂Cl₃⁻

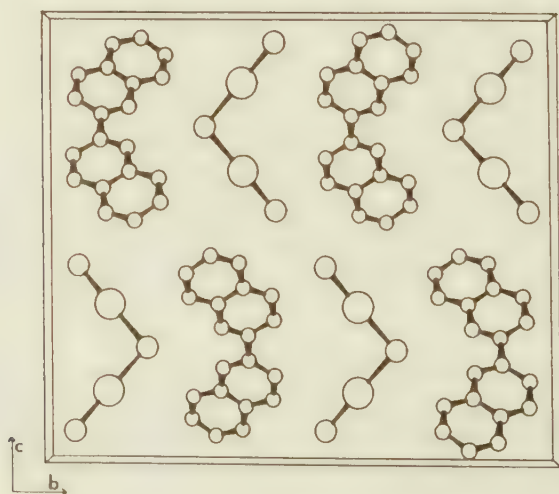


Abbildung 6: Elementarzelle des BQH⁺I₂Cl₃⁻ (y-z-Projektion)

Tabelle 4: Fraktionelle Atomkoordinaten des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$

C11	1.3564 (5)	.04863 (8)	.06329 (9)
C12	1.0000	.1887 (2)	.25000
I1	1.1871 (1)	.11325 (2)	.15232 (3)
N1	.802 (2)	.3402 (2)	.2025 (3)
C2	.899 (2)	.3935 (3)	.2207 (3)
C3	.826 (2)	.4460 (3)	.1848 (4)
C4	.643 (2)	.4416 (3)	.1290 (4)
C5	.337 (2)	.3775 (4)	.0547 (4)
C6	.229 (2)	.3214 (4)	.0385 (4)
C7	.308 (2)	.2723 (3)	.0788 (4)
C8	.500 (2)	.2770 (3)	.1325 (4)
C9	.610 (2)	.3345 (3)	.1481 (4)
C10	.529 (2)	.3854 (4)	.1104 (3)

Tabelle 5: Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad) des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$

C11 - I1	2.417 (2)	I1 - C12 - I1'	101.56 (8)
C12 - I1	2.718 (2)	C11 - I1 - C12	178.29 (6)
N1 - C2	1.340 (8)	C2 - N1 - C9	119.8 (5)
N1 - C9	1.388 (8)	N1 - C2 - C3	123.4 (5)
C2 - C3	1.428 (9)	N1 - C2 - C2'	114.4 (5)
C2 - C2'	1.477 (8)	C3 - C2 - C2'	122.2 (6)
C3 - C4	1.38 (1)	C2 - C3 - C4	118.3 (6)
C4 - C10	1.43 (1)	C3 - C4 - C10	119.1 (6)
C5 - C6	1.41 (1)	C6 - C5 - C10	120.5 (7)
C5 - C10	1.412 (9)	C5 - C6 - C7	120.0 (6)
C6 - C7	1.42 (1)	C6 - C7 - C8	122.1 (6)
C7 - C8	1.37 (1)	C7 - C8 - C9	117.2 (6)
C8 - C9	1.433 (1)	N1 - C9 - C8	118.0 (5)
C9 - C10	1.43 (1)	N1 - C9 - C10	119.2 (5)
		C8 - C9 - C10	122.8 (6)
		C4 - C10 - C5	122.4 (7)
		C4 - C10 - C9	120.2 (6)
		C5 - C10 - C9	117.4 (7)

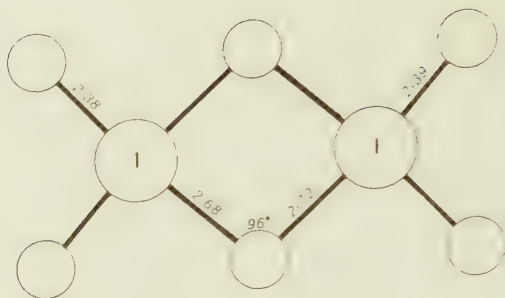


Abbildung 7: Struktur des $(\text{ICl}_3)_2$

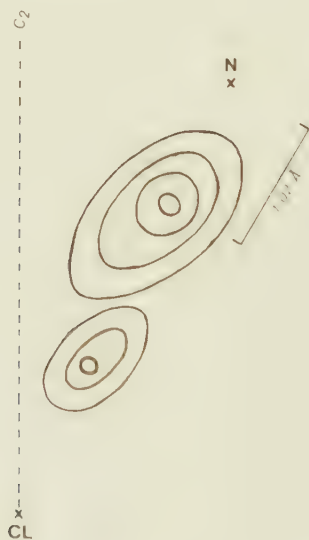


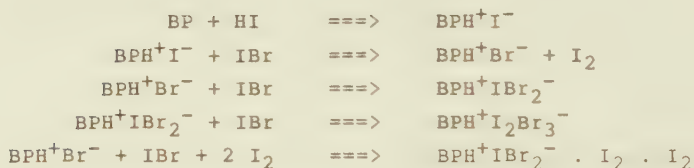
Abbildung 8: Differenzfouriersynthese des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$ zwischen Stickstoff- und Chloratom (Höhenlinien in Intervallen von 0.1 eÅ^{-3})

Kations "eingepaßt", wobei eine noch engere Packung durch eine Verdrehung der Anion- zur Kationenebene von 61.6 Grad ermöglicht wird. Es ist daher sicherlich berechtigt, von Ionenpaaren zu sprechen. Auch dürfte die Aufweitung des Winkels I-Cl-I auf 101.56 Grad außer auf die Iod-Iod-Abstoßung zumindest teilweise auf diese sterischen Gründe zurückzuführen sein.

Die bevorzugte Bildung des 2,2'-Bichinolinium-diiod-trichlorids findet in dieser günstigen Möglichkeit der Atomanordnung eine vernünftige Erklärung.

DARSTELLUNG DER 2,2'-BIPYRIDIN-
VERBINDUNGEN

KAPITEL 5



Für die Untersuchungen des Systems Iod/Brom wurde aus Gründen der leichteren Beschaffbarkeit und des deutlich niedrigeren Preises anstelle des 2,2'-Bichinolins das 2,2'-Bipyridin verwendet. Das chemische Verhalten bezüglich der Bildung von Polyhalogeniden ist weitgehend ähnlich. Über die Problematik der Protonierungsstufe liegen Untersuchungen vor, auf sie wurde in Kapitel 3.1 bereits eingegangen.

Das Iodid des 2,2'-Bipyridins wird dargestellt durch stöchiometrische Umsetzung von Bipyridin mit Iodwasserstoff in wässriger Lösung. Es fällt in Form gelblicher Kristalle an. Die C-H-N-Analyse von 41.88 % C, 3.37 % H und 9.65 % N ist leichter interpretierbar bei Annahme eines gewissen Wasseranteils (etwa ein Molekül auf 4 Formeleinheiten; theoretische Werte für BPHI: 42.28 % C, 3.19 % H, 9.86 % N; für BPHI · 1/4 H₂O: 41.62 % C, 3.32 % H, 9.71 % N); diese Annahme wird durch eine daraus entstandene wasserhaltige

Verbindung bestätigt (siehe Kapitel 6).

Für die weiteren Umsetzungen wird das Iodid in wenig Ethanol gelöst und unter Rühren mit Iodbromid versetzt. Eine erste Kristallisation ist durch sofortiges Verdünnen mit Eisessig zu erreichen; weiteres Kristallwachstum ergibt sich nach einigen Tagen bis Wochen in der Mutterlauge. Hierbei entstehen die untersuchten Verbindungen alle im gleichen Ansatz durch Reaktion des Iodids mit unterschiedlichen Mengen von Iodbromid und zwischenzeitlich gebildetem Iod.

Die entstehenden Niederschläge bestehen aus Gemischen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, wie die oben formulierten Bildungsgleichungen mit konkurrierenden Gleichgewichtsreaktionen ja auch nahelegen. Elementaranalysen haben daher hierbei keinerlei Aussagekraft. Auch Ansätze mit unterschiedlichen Mengen an IBr ergeben Mischungen. Die isolierten Kristalle weisen Farbschattierungen von hellgelb bis dunkelbraun auf und verfärben sich an der Luft in wenigen Sekunden zu helleren Farbtönen, was auf Iodabgabe hinweist. Kristalle mußten daher schnell und ohne größere Selektionsmöglichkeit unmittelbar aus der Mutterlauge in Kapillaren abgefüllt werden, wobei es sich als günstig für die Stabilität erwies, wenn noch etwas Mutterlauge mit überführt wurde.

Die in abgeschmolzenen Kapillaren befindlichen Kristalle wurden dann auf ihre röntgenographische Eignung untersucht. Die optisch erfolversprechend erscheinenden Kristalle wurden für Weissenbergaufnahmen verwendet. Hierbei stellte sich dann aufgrund der unterschiedlichen Zellparameter heraus, daß mindestens drei verschiedene Verbindungen vorlagen. Die jeweilige Zusammensetzung der Verbindungen

ließ sich erst durch die Röntgenstrukturanalyse feststellen.

Nach Abschluß der Strukturaufklärung konnten die aus den Kristalldaten herzuleitenden Werte eines Pulverdiffraktogramms errechnet werden. Dies wurde für alle drei untersuchten Verbindungen durchgeführt, die errechneten Werte sind in Anhang C aufgelistet.

Außer den im folgenden beschriebenen Verbindungen wurde auch das Bipyridinium-triiodid BPH^+I_3^- durch stochiometrischen Umsatz von BPHI mit I_2 in Eisessig hergestellt. Diese Substanz konnte durch eine C-H-N-Analyse (gefunden, theoretische Werte in Klammern: 22.50 % C (22.33 %), 1.67 % H (1.69 %), 5.15 % N (5.21 %)) eindeutig identifiziert werden. Eine Strukturanalyse wurde nicht versucht, da sich keine geeigneten Einkristalle erhalten ließen. Zur weiteren Charakterisierung wurden IR- und Raman-Spektren und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Spektren wurden mit in die Betrachtungen in Kapitel 9 einbezogen, die Reflexliste des Pulverdiffraktogramms findet sich mit in Anhang C.

2,2'-BIPYRIDINIUM-HYDRONIUM
BIS-IODDIBROMID

KAPITEL 6

6.1 Strukturbestimmung

Nachdem viele ausgesuchte Kristalle wegen ungeeigneter Qualität ausschieden, konnte ein quaderförmiger orange-farbener Kristall (mit unregelmäßigen Absplitterungen) von ca. 0.5 * 0.4 * 0.7 mm weiter untersucht werden. Die Auswertung der Aufnahmen ergab das Vorliegen einer triklinen Elementarzelle mit

$$a = 7.800(3) \text{ \AA}$$

$$b = 8.154(3) \text{ \AA}$$

$$c = 15.479(6) \text{ \AA}$$

$$\text{Alpha} = 75.59(7) \text{ Grad}$$

$$\text{Beta} = 82.28(8) \text{ Grad}$$

$$\text{Gamma} = 88.15(8) \text{ Grad}$$

$$V = 944.87$$

$$D_c = 2.624 \quad (\text{für } Z = 2)$$

$$MG = 748.65$$

$$\text{Summenformel } C_{10}H_{12}Br_4I_2N_2O$$

$$F(000) = 678$$

Die Reflexstatistik (ohne systematische Auslöschungen) legte eine zentrosymmetrische Struktur nahe, also die Raumgruppe $P1$ - (No. 2). Vermessen wurden im Bereich $\theta = 2.6$ bis 26° 3717 Reflexe, davon wurden 3056 mit Intensitäten größer als $2\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft.

Die Strukturaufklärung stieß in diesem Fall auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Anzahl und Art der Schweratome war aufgrund der fehlenden Analyse nicht bekannt. Die Auswertung der Pattersonsynthese zeigte mehrere lineare Anordnungen von starken Patterson-Maxima, ließ jedoch noch keine Schlüsse auf die Anzahl der an einem entsprechenden linearen Molekül beteiligten Atome zu. Eine parallel hierzu durchgeführte Versuchsrechnung mit direkten Methoden (MULTAN) brachte kein weiterführendes Ergebnis.

In diesem Stadium wurde nun die dreidimensionale Patterson-Synthese auf Strukturfragmente hin untersucht, die über ein Symmetriezentrum miteinander verbunden sein konnten. Hierfür wurde teilweise das Programm IMPAS <46> benutzt. Von mehreren Peak-Paaren wurde, teils zeichnerisch, teils rechnerisch aus $1/2(x_1+x_2)$, $1/2(y_1+y_2)$ und $1/2(z_1+z_2)$, der Mittelpunkt ihrer Verbindungslinie ermittelt. Dieser Punkt konnte als Symmetriezentrum des entsprechenden Peak-Paares betrachtet werden. (Punkte, die aufgrund der Patterson-Symmetrie von sich aus schon Symmetriezentren darstellten, mußten hierbei ausgeschlossen werden.) Wenn die so bestimmten Symmetriezentren von zwei verschiedenen Paaren identisch waren, so wurde dieses gemeinsame Zentrum als Koordinaten-Nullpunkt benutzt. Die Koordinaten der beteiligten Peaks wurden auf diesen Nullpunkt umgerechnet und die so erhaltenen Werte dann versuchsweise als Iodatome in Verfeinerungsrechnungen

eingesetzt und daraus mit Differenzfouriersynthesen weitere Elektronendichtezentren ermittelt. Da zu vermuten war, daß dieser Koordinaten-Nullpunkt nicht notwendigerweise korrekt war, wurde hierbei auf die Erfüllung der Zentrosymmetrie verzichtet, die Verfeinerung erfolgte also in der Raumgruppe $P1$.

Insgesamt wurden mehrere solcher aus Pattersonfragmenten ermittelten Startsätze unabhängig voneinander benutzt und anhand der Entwicklung des R-Wertes und der Temperaturfaktoren verworfen oder weiterverwendet. Die "Atome" mit stark anwachsenden Temperaturfaktoren wurden jeweils entfernt und durch andere Atome als Ergebnisse der Differenzfouriersynthesen ersetzt. Schließlich blieb, nachdem sich die anderen Modelle als nicht erfolgversprechend und nicht ausreichend verfeinerbar erwiesen hatten, eine Grundstruktur für die weitere Betrachtung übrig, in der die Temperaturfaktoren relativ vernünftige Werte aufwiesen und die Koordinaten sich nicht mehr wesentlich verschoben.

Diese Grundstruktur bestand aus zwölf Schweratomen pro Elementarzelle, jeweils in Dreiergruppen mit für Halogen-Halogen-Bindung vernünftigen Abständen miteinander verbunden. Eine Überprüfung der Koordinaten ergab, daß sich die zwölf Atome zu sechs Paaren zusammenfassen ließen, die über ein gemeinsames Symmetriezentrum miteinander verbunden waren. Nach einer Verschiebung des Koordinaten-Nullpunkts in dieses Zentrum konnten nunmehr die weiteren Rechnungen wieder unter Berücksichtigung der Zentrosymmetrie erfolgen.

Nach kritischer Betrachtung der Temperaturfaktoren konnte jetzt auch eine Unterscheidung der Schweratome stattfinden.

Die in der Elementarzelle vorliegenden Dreiergruppen erwiesen sich als vier IBr_2^- -Einheiten, von denen wiederum zwei kristallographisch voneinander unabhängig waren.

Die restlichen Atome (C und N) wurden durch auf diesem Modell aufbauende Differenzfouriersynthesen ermittelt. Als Gegenkationen zu den beiden vorhandenen IBr_2^- -Anionen wurde jedoch nur ein Bipyridinium-Kation gefunden, dafür jedoch ein weiteres isoliertes Streuzentrum mit einer Elektronendichte, die etwa einem Sauerstoffatom entsprechen konnte. Da die Synthese des Bipyridinium-Iodids aus wässriger Lösung erfolgt war, ist die Annahme gerechtfertigt, daß dieses Atom der Sauerstoff eines eingelagerten Hydronium-Ions ist, daß als das fehlende Kation dient. Die Verbindung muß demnach korrekt als 2,2'-Bipyridinium-hydronium-bis-ioddibromid $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$ formuliert werden. Die Annahme eines Di-Kations des 2,2'-Bipyridins erscheint nach den Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich.

Die Verfeinerungen konvergierten zunächst bei einem R-Wert von 7.0 %. Aufgrund seiner unregelmäßigen Form ließ sich der Kristall nicht hinreichend durch Flächen beschreiben. Es mußte jedoch eine hohe Absorption ($\mu = 123 \text{ cm}^{-1}$) und Extinktion in Betracht gezogen werden. So wurde eine Verfeinerung unter Berücksichtigung von isotroper Extinktion durchgeführt; dies entspricht einer Beschreibung des Kristalls als Kugel und damit nur einer äußerst groben Näherung. Außerdem wurden die Reflexe gewichtet nach der Formel

$$W = 1 / (A + B F_{\text{obs}} + C F_{\text{obs}}^2)$$

mit den Koeffizienten: (errechnet durch WTPOL <47>)

$$A = 13.2386, \quad B = -0.4746, \quad C = 0.0078.$$

Der so erreichte R-Wert betrug 6.5 % (gewichtet 7.6 %).

Alle Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, auf eine Einbeziehung der Wasserstoffatome wurde auch hier verzichtet. Die maximale Restelektronendichte betrug hierbei noch $2.38 \text{ e\AA}^{-3}$.

6.2 Diskussion

Das IBr_2^- -Anion in dieser Verbindung ist erwartungsgemäß linear aufgebaut (Abbildung 9). Die I-Br-Bindungslängen sind denen in Substanzen mit anderen Kationen vergleichbar (siehe Kapitel 10). Die beiden ebenen Pyridinringe (maximale Abweichung von den besten Ebenen $0.022(16) \text{ \AA}$) sind hier um die C2-C2'-Einfachbindung um 37.85° gegeneinander verdreht.

Bei Betrachtung der Packungsverhältnisse in der Elementarzelle (Abbildungen 10 und 11) fällt auf, daß die Anionen in zwei unabhängige Gruppen unterschieden werden können; dies wird besonders in der y-z-Projektion deutlich: Die aus den Atomen I1, Br1 und Br2 bestehenden IBr_2^- -Moleküle, die zueinander aufgrund der Zentrosymmetrie parallel sind, liegen nahezu parallel zur Molekülachse der Kationen (allerdings nicht in einer der Ringebenen): Die Ausgleichsgeraden entlang Br1-I1-Br2 und längs des Kations (berechnet über C5-C2-C2'-C5') schneiden sich unter einem Winkel von 7.68° . Darüberhinaus ist ihre Projektion auf die y-z-Ebene nahezu parallel zur b-Achse der Elementarzelle. Bei diesen Molekülen tritt auch der geringste intermolekulare Stickstoff-Halogen-Abstand



Abbildung 9: $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$

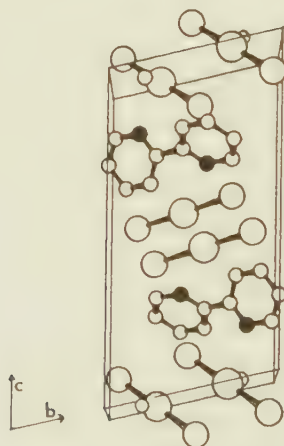


Abbildung 10: Elementarzelle des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$ (y-z-Projektion; die Stickstoffatome sind durch ausgefüllte Kreise dargestellt)

Tabelle 6: Fraktionelle Atomkoordinaten des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$

I1	.2092(1)	.4379(2)	.57856(5)
Br1	.0562(3)	.1583(3)	.5744(2)
Br2	.3805(2)	.7283(2)	.5844(1)
I2	.80320(9)	.7099(1)	.99880(5)
Br3	1.0051(2)	.9457(2)	.88016(9)
Br4	.5977(2)	.4723(2)	1.11895(9)
O1	.312(2)	.796(2)	.0209(6)
N1	.385(2)	.827(2)	.1806(7)
C2	.343(2)	.722(2)	.2623(7)
C3	.393(2)	.758(2)	.3377(8)
C4	.490(2)	.904(2)	.3283(9)
C5	.533(2)	1.010(2)	.243(1)
C6	.480(2)	.970(2)	.1702(9)
N1'	.278(2)	.425(2)	.3256(7)
C2'	.239(2)	.573(2)	.2668(7)
C3'	.111(2)	.572(2)	.2141(8)
C4'	.023(2)	.425(2)	.2234(8)
C5'	.059(2)	.277(2)	.2873(9)
C6'	.191(2)	.280(2)	.3366(9)

Tabelle 7: Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad)

des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$			
I1 - Br1	2.626(3)	Br1 - I1 - Br2	178.22(7)
I1 - Br2	2.783(2)	Br3 - I2 - Br4	179.76(6)
I2 - Br3	2.685(2)		
I2 - Br4	2.718(2)		

N1 - C2	1.35(2)	C2 - N1 - C6	121.(1)
N1 - C6	1.36(2)	N1 - C2 - C3	121.(1)
C2 - C3	1.38(2)	N1 - C2 - C2'	117.(1)
C2 - C2'	1.46(2)	C3 - C2 - C2'	122.5(9)
C3 - C4	1.40(2)	C2 - C3 - C4	119.(1)
C4 - C5	1.40(2)	C3 - C4 - C5	119.(1)
C5 - C6	1.36(3)	C4 - C5 - C6	120.(1)
N1' - C2'	1.37(2)	N1 - C6 - C5	121.(1)
N1' - C6'	1.34(2)	C2' - N1' - C6'	123.(1)
C2' - C3'	1.38(2)	C2 - C2' - N1'	117.(1)
C3' - C4'	1.37(2)	C2 - C2' - C3'	124.1(9)
C4' - C5'	1.41(2)	N1' - C2' - C3'	119.(1)
C5' - C6'	1.37(3)	C2' - C3' - C4'	119.(1)
N1 ... O1	2.69(1)	C3' - C4' - C5'	121.(1)
N1' ... Br2 ¹	3.25(1)	C4' - C5' - C6'	118.(1)
O1 ... Br3 ²	3.43(1)	N1' - C6' - C5'	120.(1)
O1 ... Br4 ¹	3.45(1)		
N1 ³ ... Br4	3.56(1)		
O1 ... Br4 ⁴	3.59(1)		
O1 ... Br3 ⁵	3.60(1)		
N1 ⁵ ... Br3	3.62(1)		
C6' ... Br2 ¹	3.70(2)		
C4 ... I1 ¹	3.71(2)		
C3 ... I1 ¹	3.77(2)		

Atombezeichnungen mit Hochzahlen:
Aus den in der Tabelle angegebenen
Koordinaten erzeugt durch die
Symmetrioperationen:

- 1: 1-x, 1-y, 1-z
- 2: x-1, y, z-1
- 3: x, y, 1-z
- 4: x, y, z-1
- 5: 1-x, 2-y, 1-z

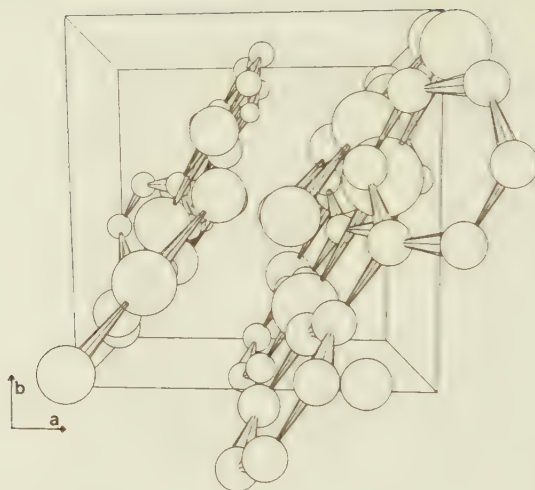


Abbildung 11: Elementarzelle des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$
(x-y-Projektion)

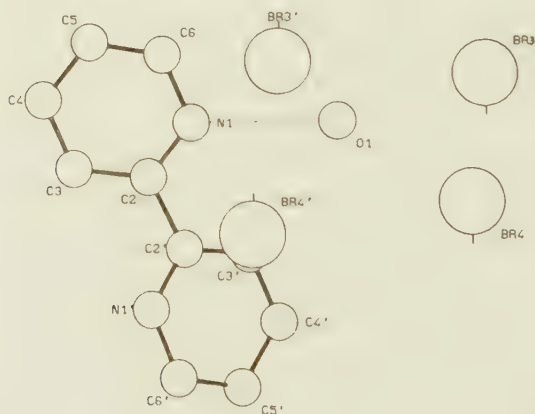


Abbildung 12: Teilansicht des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$
(Umgebung des Hydronium-Ions)
Von den Anionen sind nur die unmittelbar
benachbarten Atome dargestellt.

auf: 3.25(1) Å zwischen Atom N1' und Atom Br2 (erzeugt durch die Symmetrieoperation 1-x, 1-y, 1-z); es erscheint daher durchaus wahrscheinlich, daß das Bichinolin an diesem Stickstoffatom protoniert ist und eine Wasserstoff-Brückenbindung N-H...Br vorliegt. Eine Protonierung am anderen Stickstoffatoms ist wegen des Hydronium-Ions unwahrscheinlich (siehe unten).

Andererseits liegen die IBr_2^- -Moleküle aus den Atomen I2, Br3 und Br4 in einer deutlich anderen Orientierung, der Winkel ihrer Ausgleichsgeraden zu der des anderen Anions beträgt 44.4 Grad. Sie gruppieren sich um das eingelagerte protonierte Wassermolekül; die hier vorliegenden intermolekularen Abstände sind 3.43(1) Å für O1-Br3 (aus der Symmetrieoperation x-1, y, z-1), 3.45(1) Å für O1-Br4 (aus 1-x, 1-y, 1-z), 3.59(1) Å für O1-Br4 (aus x, y, z-1) und 3.60(1) Å für O1-Br3 (aus 1-x, 2-y, 1-z) (siehe Abbildung 12). Eine ähnliche Koordination von Bromatomen um ein eingelagertes Wassermolekül wurde auch schon beim $\text{KIBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden <48>, dort treten O-Br-Abstände von 3.60 und 3.64 Å auf.

Zusätzlich liegen die Anionen aber auch in enger Nachbarschaft zu den Pyridinringen; die kleinsten Abstände betragen hier 3.56(1) Å für Br4-N1 (aus x, y, 1-z) und 3.62(1) Å für Br3-N1 (aus 1-x, 2-y 1-z).

Zu erwähnen ist besonders der Abstand N1-O1 mit 2.69(1) Å, der auf eine starke Wasserstoff-Brückenbindung N...H-O hindeutet (siehe Abbildung 12, gestrichelte Linie). Dieser Wert ist vergleichbar etwa einem entsprechenden Abstand im Hydrazin-tetramethanol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ <49>. Auch spricht dies gegen eine Protonierung dieses Stickstoffatoms.

Die Tatsache, daß in der vorliegenden Anordnung beide Stickstoffatome Wasserstoff-Brückenbindungen eingehen können, dürfte auch dafür verantwortlich sein, daß das Bipyridinium hier in trans-Konfiguration vorliegt, während es sich ohne entsprechende Einflüsse in cis-Stellung orientiert.

Intermolekulare Kontakte zwischen den Anionen sind nicht signifikant. Lediglich die Abstände von I1, Br1 und Br3 zu ihren jeweiligen symmetrieverbundenen Analoga (4.28, 4.05 und 4.01 Å) liegen knapp unterhalb bzw. im Bereich der van-der-Waals-Abstände (4.4 bzw. 4.0 Å). Die übrigen Abstände bewegen sich zwischen 4.1 und 4.4 Å.

Insgesamt bilden demnach in der Zelle die Bichinolinium-Kationen und die "zugehörigen" Anionen einerseits sowie die Hydronium-Ionen und die ihnen benachbarten Anionen andererseits relativ deutlich unterscheidbare Ionenverbände.

Eine Verbindung, deren Analyse der Zusammensetzung $\text{BPH}^+\text{IBr}_2^-$ entspricht (gefunden, theoretische Werte in Klammern: 26.94 % C (27.06 %), 1.82 % H (2.03 %), 6.28 % N (6.31 %), Verhältnis I:Br = 1:2), konnte auch vor kurzem durch direkte Reaktion von BPH^+Br^- mit IBr in Eisessig dargestellt werden. Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms dieser Substanz mit den berechneten Werten aus der Verbindung $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$ beweist, daß es sich tatsächlich um verschiedene Verbindungen handelt (siehe Anhang C). Von dieser Verbindung wurden auch IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Weitere Untersuchungen konnten jedoch noch nicht begonnen werden. Eine gezielte Darstellung der Hydronium-Verbindung aus einem stöchiometrischen Ansatz entsprechend der Summenformel ist

bisher nicht gelungen.

7.1 Strukturbestimmung

Als weitere Verbindung konnte auch das $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$ identifiziert und charakterisiert werden. Ausgesucht wurde ein orangebrauner, nadelförmiger Kristall von etwa $0.3 \times 0.2 \times 1$ mm. Die Bestimmung ergab

$$a = 12.691(6) \text{ \AA}$$

$$b = 6.730(4) \text{ \AA}$$

$$c = 20.474(8) \text{ \AA}$$

$$\text{Beta} = 112.39(9) \text{ Grad}$$

$$V = 1616.81$$

$$D_c = 2.673 \quad (\text{für } Z = 4)$$

$$MG = 650.72$$

$$\text{Summenformel } \text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{I}_2\text{N}_2$$

$$F(000) = 1176$$

Die Kristalle sind monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/c$ (No. 14) (h0l nur vorhanden für $l=2n$, 0k0 nur für $k=2n$). Vermessen wurden von $\theta = 3.2$ bis 26 Grad 3273 Reflexe, davon 2318 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtete.

Obwohl die Zusammensetzung der Verbindung nicht bekannt war, konnte die Schweratom-Teilstruktur mit direkten Methoden (MULTAN) ermittelt werden, die weiteren Atomlagen ergaben sich aus Differenzfouriersynthesen. Hierbei wurden eine Absorptionskorrektur ($\mu = 117.7 \text{ cm}^{-1}$, $T_{\text{max}} = .034112$, $T_{\text{min}} = .017487$) durchgeführt und eine Extinktionskorrektur und eine Gewichtung der Reflexe angewendet ($w = x^2y$, siehe Kapitel 3.2, $B=0.35$, $C=65$). Die Struktur konvergierte bei einem R-Wert von 6.3 % (gewichtet 7.6 %). Alle Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug $1.33 \text{ e\AA}^{-3}$. Wasserstoffatome wurden wiederum nicht berücksichtigt.

7.2 Diskussion

Das Pentahalogenid-Anion dieser Verbindung ist wiederum als Vertreter des V-Typs einzustufen (siehe Abbildung 13). Die Bindungslängen und -winkel sind mit denen des I_2Cl_3^- vergleichbar; der Winkel I-Br-I kommt mit 94.8 Grad dem Ideal von 90 Grad deutlich näher.

Die Ringsysteme des Kations sind auch hier nahezu eben (maximale Abweichung $0.005(3) \text{ \AA}$ für Ring N1-C6; $0.02(2) \text{ \AA}$ für Ring N1'-C6') und nur geringfügig (1.26 Grad) um die C2-C2'-Bindungsachse verdreht. Die intramolekularen Abstände und Winkel weisen keinerlei Besonderheiten auf.

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle zeigen Abbildungen 14 und 15.

I1	.90520(7)	-.1104(2)	.34948(5)
I2	.62843(8)	.2414(2)	.35087(5)
Br1	.9408(2)	-.4044(4)	.27817(9)
Br2	.8680(2)	.2175(4)	.4309(2)
Br3	.4091(2)	.2557(3)	.27933(9)
N1	.5724(9)	.241(2)	.5174(6)
C2	.511(2)	.249(2)	.5578(8)
C3	.555(2)	.243(3)	.6295(8)
C4	.671(2)	.229(3)	.6644(9)
C5	.740(2)	.219(3)	.6247(9)
C6	.686(2)	.227(3)	.5514(9)
N1'	.3569(9)	.267(2)	.4446(6)
C2'	.386(1)	.262(2)	.5155(7)
C3'	.302(2)	.269(3)	.5421(8)
C4'	.189(2)	.284(3)	.494(2)
C5'	.160(2)	.285(3)	.4214(9)
C6'	.248(2)	.285(3)	.3982(9)

Tabelle 9: Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad) des $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$

-----			Br1 - I1 - Br2	179.26(6)
I1 - Br1	2.599(3)		Br2 - I2 - Br3	178.67(9)
I1 - Br2	2.910(3)		I1 - Br2 - I2	94.80(7)
I2 - Br2	2.857(2)			
I2 - Br3	2.607(2)		C2 - N1 - C6	117.(1)
			N1 - C2 - C3	125.(1)
N1 - C2	1.34(3)		N1 - C2 - C2'	113.(1)
N1 - C6	1.35(2)		C3 - C2 - C2'	123.(1)
C2 - C3	1.36(2)		C2 - C3 - C4	119.(2)
C2 - C2'	1.49(2)		C3 - C4 - C5	119.(1)
C3 - C4	1.38(2)		C4 - C5 - C6	118.(1)
C4 - C5	1.40(3)		N1 - C6 - C5	123.(2)
C5 - C6	1.39(3)		C2' - N1' - C6'	123.(1)
N1' - C2'	1.36(2)		C2 - C2' - N1'	115.(1)
N1' - C6'	1.36(2)		C2 - C2' - C3'	126.(1)
C2' - C3'	1.37(3)		N1' - C2' - C3'	119.(1)
C3' - C4'	1.40(2)		C2' - C3' - C4'	118.(2)
C4' - C5'	1.39(3)		C3' - C4' - C5'	122.(2)
C5' - C6'	1.36(3)		C4' - C5' - C6'	117.(1)
N1' ... Br3	3.69(2)		N1' - C6' - C5'	120.(1)
C6' ... Br1	3.72(2)			
C4' ... Br3	3.73(2)		Atombezeichnungen mit Hochzahlen	
C6' ... Br3	3.74(2)		Aus den in der Tabelle angegebenen	
N1 ... I2	3.74(2)		Koordinaten erzeugt durch die	
C3' ... Br3	3.78(2)		Symmetrioperationen:	
C3' ... Br3	3.80(2)		1: 1-x, y-1/2, 1/2-z	
C4' ... Br2	3.80(2)		2: 1-x, -y, 1-z	
C6 ... I2	3.89(2)		3: 1-x, 1-y, 1-z	
C4' ... Br3	3.91(2)		4: 1+x, y, z	
Br3 ... I1 ⁵	3.95(1)		5: 1-x, y+1/2, 1/2-z	
Br3 ... I2 ⁵	4.13(1)		6: 2-x, y+1/2, 1/2-z	
Br1 ... Br1 ⁶	4.03(1)		7: 2-x, y-1/2, 1/2-z	
Br1 ... I1 ⁷	4.06(1)			

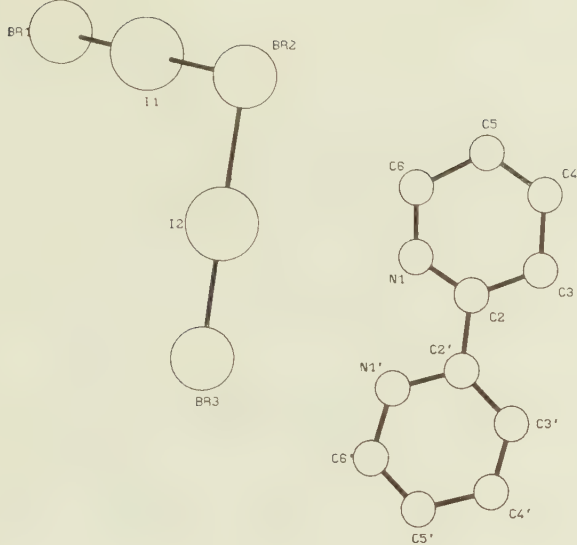


Abbildung 13: BPH⁺I₂Br₃⁻

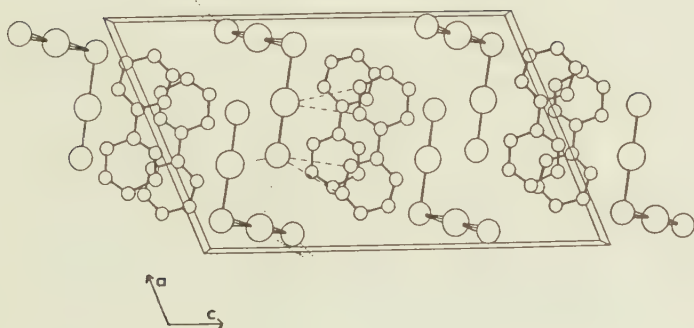


Abbildung 14: Elementarzelle des BPH⁺I₂Br₃⁻ (x-z-Projektion)

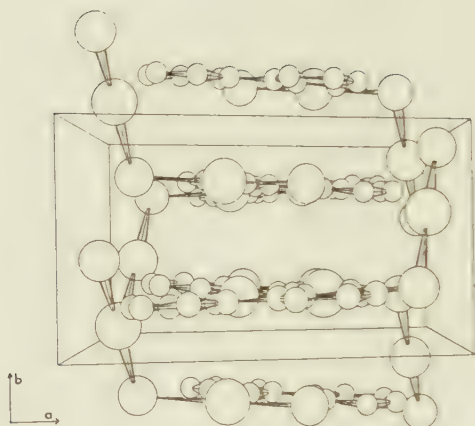


Abbildung 15: Elementarzelle des $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$ (x-y-Projektion)

Bemerkenswert ist, daß die Ringsysteme und die Atome Br_3 , I_2 , Br_2 nebeneinander parallel und nahezu in einer Ebene (maximale Abweichung der Halogene von der besten Ringebene $0.12 \text{ \AA}$) liegen. Die hier auftretenden intermolekularen Ring-Halogen-Abstände sind $3.69(2) \text{ \AA}$ für $\text{N1}'-\text{Br}_3$, $3.74(2) \text{ \AA}$ für $\text{C6}'-\text{Br}_3$, $3.74(2) \text{ \AA}$ für $\text{N1}-\text{I}_2$ und $3.89(2) \text{ \AA}$ für $\text{C6}-\text{I}_2$ (durch gestrichelte Linien markiert). Insoweit ist diese Anordnung der Atome vergleichbar mit der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen. Kontakte ähnlicher Größenordnung bestehen auch zwischen den Halogenatomen und dem durch die Symmetrioperation $1-x, -y, 1-z$ erzeugten

Kation: 3.73(2) Å für C4-Br3 und 3.78(2) Å für C3-Br3, sowie zum Kation aus der Symmetrieoperation 1-x, 1-y, 1-z mit 3.80(2) Å für C3-Br3 und 3.91(2) für C4-Br3; das Anion liegt demnach zwischen diesen beiden um eine Elementarzellenlänge in b getrennten Kationen.

Die beiden anderen Halogenatome I1 und Br1 ragen hingegen deutlich aus der aus dem Kation und dem anderen Teil des Anions gebildeten Ebene heraus. Dies ist leicht erklärlich, da sie sonst - wie auch in Abbildung 14 deutlich erkennbar - dem folgenden Kation viel zu nahe kämen. Durch die Verdrehung ist eine engere Packung und damit eine größere Raumerfüllung erreichbar. Von den intermolekularen Abständen sind hier 3.72(2) für Br1-C6 (aus dem Tabellenwert erzeugt durch die Symmetrieoperation 1-x, y-1/2, 1/2-z) und 3.80(2) für Br2-C4' (erzeugt durch 1+x, y, z) als besonders kurz zu erwähnen.

Eine ähnlich "günstige" Packung wie beim $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$ ist hier allerdings nicht möglich: Das Kation ist mit seiner "Gesamtlänge" (C5-C5') nur wenig länger als das Anion-Teilstück Br2-I2-Br3; es "paßt" daher nur zu diesem Stück, und der verbleibende Rest muß sich anders orientieren.

Eine Bevorzugung der trans-Stellung der Stickstoffatome wie etwa beim $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$ ist in dieser Verbindung nicht gegeben: Das Anion kommt dem Kation nur auf einer Seite ausreichend nahe. Somit wird wie beim $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$ die cis-Stellung eingenommen.

Kontakte unterhalb der van-der-Waals-Abstände (4.2 Å für I...Br) treten auch zwischen den Anionen auf: 3.95(1) Å

für Br3-Il' und 4.13(1) Å für Br3-I2' sowie 4.03(1) Å für Br1-Br1'' und 4.06(1) Å für Br1-Il'' (siehe Abbildung 14; gepunktete Linien). Eine gewisse Vernetzung der Halogenatome untereinander ist daher durchaus anzunehmen; die Unterschiede zu den "echten" Bindungen sind allerdings zu groß, um von Schichtstrukturen sprechen zu können. Auch weichen die auftretenden Winkel stark von den bevorzugten 90 Grad ab: Sie variieren von etwa 63 Grad (Il'-Br3-I2') bis etwa 109 Grad (Br2-Il-Br1''). Es erscheint daher problematisch, diese Kontakte mit den üblichen, aus p-Orbitalen entstandenen Halogen-Halogen-Bindungen zu vergleichen.

Diese Verbindung konnte nach Abschluß der Strukturuntersuchungen durch direkten Umsatz von BPHBr mit IBr (1:2) in Eisessig relativ analysenrein dargestellt werden (theoretische Werte in Klammern): 19.49 % C (18.46 %), 1.46 % H (1.39 %), 4.64 % N (4.31 %). Der Vergleich des von dieser Substanz aufgenommenen Pulverdiffraktogramms mit den aus der Kristallstruktur errechneten Werten (siehe Anhang C) beweist die Identität.

8.1 Strukturbestimmung

Nach Auswertung von Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen zahlreicher Kristalle wurde festgestellt, daß noch eine weitere Verbindung entstanden war, von der bisher allerdings nur zwei Kristalle nachgewiesen werden konnten. Der eine von ihnen zersetzte sich während der Aufnahmen zunehmend, vermutlich wegen einer nicht genügend dicht abgeschmolzenen Glaskapillare. Der andere Kristall (tief dunkelbraun, nadelförmig, ca. $0.2 \times 0.2 \times 1$ mm), der auf dem Diffraktometer vermessen werden sollte, erwies sich als Zwillingskristall. Um eine Überlagerung der Reflexe der beiden Zwillingsindividuen klein zu halten und die Reflexe besser trennen zu können, wurde er mit Cu-K α -Strahlung in einem Beugungswinkelbereich von 3.3 bis 60 Grad vermessen. Hierdurch mußte leider aufgrund des größeren Schichtenabstandes eine Beschränkung des Datensatzes auf fünf Schichten ($h=0$ bis 4) hingenommen werden. Insgesamt wurden (vom größeren Individuum) 1531 Reflexe (davon 1209 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet) erhalten.

Die Verbindung wurde als monoklin ermittelt mit

$$\begin{aligned} a &= 4.351(2) \text{ \AA} \\ b &= 17.106(7) \text{ \AA} \\ c &= 13.490(6) \text{ \AA} \\ \text{Beta} &= 97.56(9) \text{ Grad} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= 995.30 \\ D_c &= 3.175 \quad (\text{für } Z = 2) \\ MG &= 951.51 \\ \text{Summenformel} & \text{ C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{I}_5\text{N}_2 \\ F(000) &= 836 \end{aligned}$$

Die systematischen Auslöschungen ($0k0$ nur vorhanden für $k=2n$) treffen für die Raumgruppen $P2_1$ (No. 4) oder $P2_1/m$ (No. 11) zu. Die beiden Zwillingsindividuen waren so miteinander verwachsen, daß sie die Ebene (100) gemeinsam hatten, mit der die a-Achse des einen Individuums den monoklinen Winkel, die des anderen dessen Komplement zu 180 Grad bildete.

Außerdem wurden auch die Schichten $h=1$ bis 4 des anderen Zwillings vermessen (888 Reflexe, davon 765 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet). Dieser zweite Datensatz wurde in späteren Stadien der Berechnungen zur Überprüfung des Modells herangezogen.

Bei der Ermittlung der Schweratomlagen ergaben sich ähnliche Probleme wie beim Ioddibromid, die Zusammensetzung mußte durch die Röntgenstrukturuntersuchung ermittelt werden. Die Statistik sprach für Zentrosymmetrie, also für die Raumgruppe $P2_1/m$ (No. 11). Die Pattersonsynthese war sehr unübersichtlich durch mehrfach aufeinanderfallende oder dicht nebeneinander liegende und damit schwer zuzuordnende

Maxima. Etwas weiter führte die Lösung, die von MULTAN vorgeschlagen wurde. Doch auch in diesem Fall erwies sich der ermittelte Nullpunkt der Elementarzelle als nicht korrekt. Mit der gleichen Vorgehensweise wie beim Ioddibromid wurde daher erst in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ verfeinert, bis durch Zuordnung von über ein Symmetriezentrum verbundenen Atompaaaren eine Nullpunktdefinition in der Raumgruppe $P2_1/m$ möglich war.

Außerdem wurde versucht, die im Datensatz durch das andere Zwillingssindividuum erzeugten Störungen zu eliminieren. Hierzu wurden mit dem Programm GEMINI, einer überarbeiteten Fassung der Programme ZWI und ZWIEX <50>, diejenigen Reflexe ermittelt, bei denen aufgrund der ähnlichen Euler-Winkel eine Überlagerung von Reflexen der beiden Zwillingssindividuen zu erwarten war. Diese Reflexe, es waren nur 25 Reflexe mit 10L, wurden bei den Rechnungen unberücksichtigt gelassen.

Die Strukturanalyse ergab schließlich das Vorliegen einer IBr_2^- -Einheit und zweier damit verbundener I_2^- -Einheiten: $2[\text{IBr}_2 \cdot 2\text{I}_2]^-$. Weitere Differenzfouriersynthesen ergaben die Positionen der Leichtatome. Auch hierbei erwies sich eine Absorptionskorrektur aufgrund der unregelmäßigen Kristallform als nicht sinnvoll, es waren wegen der dunklen Farbe die Flächen nicht eindeutig zu erkennen, ferner wirkte sich wegen des äußerst hohen Absorptionskoeffizienten ($\mu = 678 \text{ cm}^{-1}$) jede kleine Ungenauigkeit in der Kristallbeschreibung so nachteilig aus, daß eine Verbesserung des Ergebnisses nicht erreichbar war. Eine Korrektur durch Berücksichtigung der isotropen Extinktion wie beim Ioddibromid wurde schließlich auch hier versucht.

Letztlich stießen die Verfeinerungen jedoch auf die durch die schlechte Qualität des Datensatzes (Zwillingskristall, wenig Reflexe, keine Absorptionskorrektur) gegebene Grenze. Die Atome I1, Br1 und Br2 wiesen noch negative Temperaturfaktoren auf. Satellitenpeaks in der Differenzfouriersynthese um die Halogenatome herum traten immer wieder auf, ihre Maximalhöhen in der Fourier-Map betrugen (bis auf eine Ausnahme mit 25%) ungefähr 10% der Höhe eines Halogen-Peaks. Diese Phänomene sind sicherlich auf die fehlende Absorptionskorrektur zurückzuführen. Für die Gewichtung der Reflexe wurden nur Einheitsgewichte benutzt. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei einem R-Wert von 16.3 %, die Berücksichtigung der isotropen Extinktion konnte noch eine geringfügige Verbesserung auf 15.5 % erreichen. Die Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden nur isotrop verfeinert.

8.2 Diskussion

In dieser Verbindung sind die Polyhalogenideinheiten zu einer Schichtstruktur parallel zur Ebene bc vernetzt. Die Abbildungen 16 bis 18 zeigen einen Ausschnitt der Raumstruktur.

Tabelle 10: Fraktionelle Atomkoordinaten des $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$

Br1	-.074 (2)	.2500	.0383 (5)
Br2	1.152 (3)	.2500	.6510 (6)
I1	1.043 (2)	.2500	.8487 (4)
I2	.733 (2)	.2500	.4409 (4)
I3	.435 (2)	.2500	.2520 (5)
I4	-.393 (2)	.0740 (3)	.0134 (3)
N1	.49 (2)	.565 (4)	.394 (4)
C2	.43 (2)	.501 (4)	.442 (5)
C3	.22 (2)	.445 (5)	.415 (7)
C4	.09 (3)	.451 (7)	.317 (9)
C5	.17 (2)	.513 (5)	.246 (6)
C6	.35 (2)	.569 (5)	.289 (6)

Tabelle 11: Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad)
des $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$

Br1 - I3'	3.40 (1)	I3' - Br1 - I4	107.7 (2)
Br1 - I4	3.315 (6)	I3' - Br1 - I1	128.9 (4)
Br1 - I1	2.673 (9)	I4 - Br1 - I1	91.9 (2)
Br2 - I1	2.77 (1)	I4 - Br1 - I4'	130.5 (3)
Br2 - I2	3.16 (2)	I1 - Br2 - I2	135.5 (5)
I2 - I3	2.704 (8)	Br2 - I1 - Br1	178.8 (4)
I4 - I4'	2.705 (6)	Br2 - I2 - I3	173.6 (4)
		Br1 - I3 - I2	168.2 (4)
		Br1 - I4 - I4''	174.8 (3)
N1 - C2	1.30 (9)	C2 - N1 - C6	117. (5)
N1 - C6	1.5 (1)	N1 - C2 - C3	129. (6)
C2 - C3	1.3 (1)	N1 - C2 - C2'	116. (5)
C2 - C2'	1.59 (9)	C3 - C2 - C2'	114. (6)
C3 - C4	1.4 (2)	C2 - C3 - C4	113. (8)
C4 - C5	1.5 (2)	C3 - C4 - C5	125. (9)
C5 - C6	1.3 (2)	C4 - C5 - C6	114. (7)
		N1 - C6 - C5	122. (7)

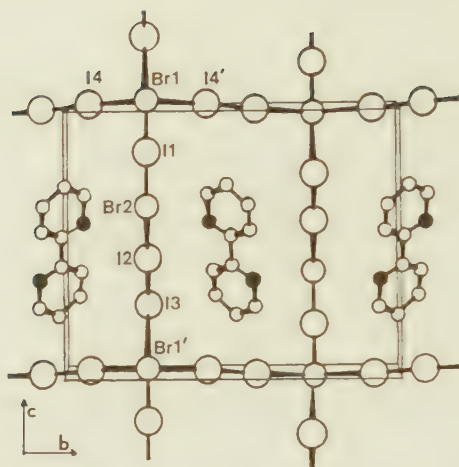


Abbildung 16: Elementarzelle des $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$ (y-z-Projektion)
(die Stickstoffatome sind durch ausgefüllte Kreise dargestellt)

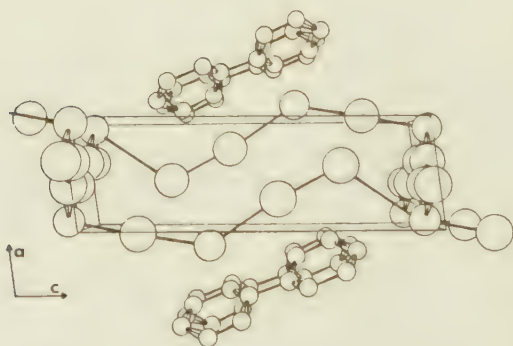


Abbildung 17: Elementarzelle des $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$ (x-z-Projektion)
(die Kationen in der Elementarzelle sind weggelassen)

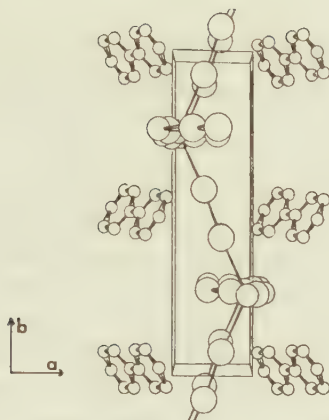


Abbildung 18: Elementarzelle des $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$ (x-y-Projektion)
(die Kationen in der Elementarzelle sind weggelassen)

Die IBr_2^- -Einheiten liegen auf den kristallographischen Spiegelebenen in $y=1/4$ und $y=3/4$. Die drei Atome sind nahezu linear angeordnet; ihre Bindungslängen liegen im selben Bereich wie bei anderen Verbindungen des Ions IBr_2^- , lediglich die Gesamtlänge Br-I-Br ist etwas größer (siehe auch Tabelle 13, Seite 75). Sie und die um eine Translationsperiode in z-Richtung versetzten Moleküle sind miteinander verbunden durch I_2 -Einheiten, die ebenfalls auf den Spiegelebenen liegen. Der Iod-Iod-Abstand dieser I_2 -Einheiten entspricht nahezu dem vom kristallinen Iod bekannten Wert ($2.715 \text{ \AA}$, <26>). So werden unendliche Ketten in Richtung der c-Achse der Elementarzelle gebildet, wobei die Ketten - bedingt durch die hier auftretenden

Winkel von 135.5(5) Grad (I1-Br2-I2) und 128.9(4) Grad (I1-Br1-I3') - in Richtung der a-Achse zickzackförmig verlaufen.

Diese Ketten sind über Brücken, die von den zweiten I₂-Einheiten entlang der b-Achse gebildet werden, zu Schichten parallel zur Ebene bc verknüpft, dies wird besonders in der y-z-Projektion (Abbildung 16) deutlich. Es besteht wiederum eine gute Übereinstimmung des Iod-Iod-Abstandes mit dem Wert des kristallinen Iods. Auch in der b-Richtung sorgt ein Winkel - 130.5(3) Grad (I4-Br1-I4') - für einen in Richtung der a-Achse zickzackförmigen Verlauf.

Eine solche Verknüpfung ist unter den Halogenverbindungen nicht ungewöhnlich. Es gibt Zickzack-Ketten bei Polybromiden <51> und Polyiodiden <51> <52> <53> <54>; und es gibt ebenso Netzwerkstrukturen <10> <55> <56> <57> <58>. Die Vorliebe von Halogenatomen, sich über mehr oder weniger starke Wechselwirkungen zu vernetzen, zeigt sich auch in dieser Verbindung. Es ist sicherlich nicht mehr gerechtfertigt, zwischen intra- und intermolekularen Bindungen zu unterscheiden, der Begriff "Molekül" verliert in solchen ausgedehnten Strukturen seinen Sinn.

Zwischen den Ketten bleiben Kanäle frei, in die die Kationen eingepaßt sind. Sie liegen daher in a-Richtung übereinander. Die Pyridinringe sind wiederum weitgehend eben (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.07(5) Å) und weisen keinerlei Besonderheiten auf. Aufgrund der Raumgruppensymmetrie sind sie coplanar.

Da - ebenfalls aufgrund der Raumgruppensymmetrie - der eine Pyridinring durch Inversion in den anderen übergeht (das

Inversionszentrum liegt auf der Mitte der C2-C2'-Bindungsachse), müßte eine trans-Konfiguration der Ringe vorliegen. Soweit nicht durch inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen die trans-Stellung der Stickstoffatome bevorzugt ist (wie etwa beim Iodidbromid durch die mögliche Wechselwirkung mit dem Wassermolekül), ist jedoch die cis-Form die wahrscheinlichere. Diese würde hier allerdings gegen die Symmetriebedingung verstoßen.

Es könnte somit auch hier eine Fehlordnung vorliegen: Neben den zahlreichen starken Streuzentren der Halogene machen sich die relativ geringen Unterschiede im Streuvermögen der Stickstoff- und Kohlenstoffatome nicht ausreichend bemerkbar, so daß eine Unterscheidung zwischen beiden Atomsorten schwerfällt. Eine "vorgetäuschte" Symmetrie durch diese Ununterscheidbarkeit wäre möglich.

Betrachtungen der vorliegenden Ring-Halogen-Abstände sprechen jedoch gegen die Annahme einer Fehlordnung der Stickstoffatome. Der Abstand Br2-N1 ist mit 3.63(7) Å der weitaus kürzeste, als nächster folgt der Abstand Br2-C6 mit 3.81(9) Å. Der Abstand I2-C3' (das Atom C3' müßte bei cis-Stellung ein Stickstoffatom sein) liegt hingegen bei 4.0(1) Å und ist damit deutlich länger. Die Annahme einer Fehlordnung, durch die die cis-Konfiguration eingehalten wird, ist daher wohl nicht gerechtfertigt. Für eine trans-Stellung spricht natürlich auch die durch die Inversion bedingte identische chemische Umgebung der trans-Stickstoffatome.

Es ist zusammenfassend festzustellen, daß trotz der unvollständigen Strukturaufklärung zumindest die Parameter der Elementarzelle und die Zusammensetzung der Verbindung

als gesichert angesehen werden können. Mit diesem Wissen sollten sich eine gezielte Synthese und gegebenenfalls eine verbesserte Strukturaufklärung durchführen lassen.

Um die Verknüpfung der Atome besser zu verdeutlichen, bietet sich allerdings eine andere Formulierung der Verbindung an, nämlich $\text{BPH}^+ \cdot \text{IBr}_2^- \cdot \text{I}_2 \cdot \text{I}_2$.

Von den gut handhabbaren Verbindungen des 2,2'-Bichinolins wurden IR-Spektren (hier und im folgenden jeweils beschränkt auf den für Halogen-Halogen-Schwingungen interessanten Bereich unterhalb 350 cm^{-1}) aufgenommen. Die Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Yagi und Popov <12> (siehe Abbildung 19). Das Spektrum des $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$ zeigt die charakteristische Bande der asymmetrischen Valenzschwingung bei etwa 220 cm^{-1} . Der symmetrischen Valenzschwingung, die aufgrund der Nicht-linearität des Ions auch im IR auftreten sollte, wäre die schwache Bande bei 254 cm^{-1} zuzuordnen. Der Bereich um 130 cm^{-1} , in dem die Deformationsschwingung zu erwarten wäre, konnte auf dem benutzten Gerät nicht einwandfrei aufgenommen werden.

Das IR-Spektrum des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$ zeigt starke Absorptionsbanden bei 290 und 310 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum dieser Verbindung (Abbildung 20) besitzt die entsprechenden Banden bei 300 und 312 cm^{-1} . Diese Banden dürften ihrer Lage nach den Valenzschwingungen ($290/300$: Gegentakt; $310/312$: Gleichtakt) der endständigen I-Cl-Bindungen zuzuordnen sein. Eine Zuordnung der anderen vorhandenen Banden ist wegen der zahlreichen Schwingungsmöglichkeiten zweifelhaft.



Abbildung 19: IR-Spektren des $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$ (1) und des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$ (2)
(Dimension - auch in den folgenden Spektren - : cm^-1)



Abbildung 20: Raman-Spektrum des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$

Entsprechende Untersuchungen von 2,2'-Bipyridin-Verbindungen wurden erst nach Abschluß der Strukturaufklärungen durchgeführt, als sich die Substanzen durch direkten Umsatz des Bromids mit IBr in Eisessig relativ analysenrein darstellen ließen, ohne daß ein besonderer Wert auf Einkristallbildung gelegt wurde.

So konnten von der Verbindung $\text{BPH}^+\text{IBr}_2^-$, die durch ihre Analyse eindeutig charakterisiert ist (siehe Kapitel 6.2), IR- und Raman-Spektren aufgenommen werden (Abbildung 21). Die erhaltenen Banden bei 99,162 und 176 (IR) und 106,163 und 171 (Ra) cm^{-1} liegen in Übereinstimmung mit der Literatur (z.B. <59>). Analog zu den dort beschriebenen Verbindungen wäre die Bande bei 99 (106) cm^{-1} der Deformationsschwingung, die Bande bei 162 (163) cm^{-1} der symmetrischen und die Bande bei 176 (171) cm^{-1} der asymmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen. Aufgrund der Asymmetrie des Ions sind alle Banden in beiden Spektren zu sehen.

Für das Anion I_2Br_3^- liegen keine Literaturwerte vor. Das IR-Spektrum des $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$ zeigt starke Banden bei 195 und 209 cm^{-1} (Abbildung 22). Das Raman-Spektrum hat die entsprechenden Banden bei 193 und 210 cm^{-1} . Eine Zuordnung erfolgt analog dem BQHI_2Cl_3 zur Gegentakt- und Gleichtakt-Valenzschwingung der äußeren I-Br-Bindungen. Die Ähnlichkeit der beiden Raman-Spektren der Pentahalogenid-Verbindungen ist unverkennbar.

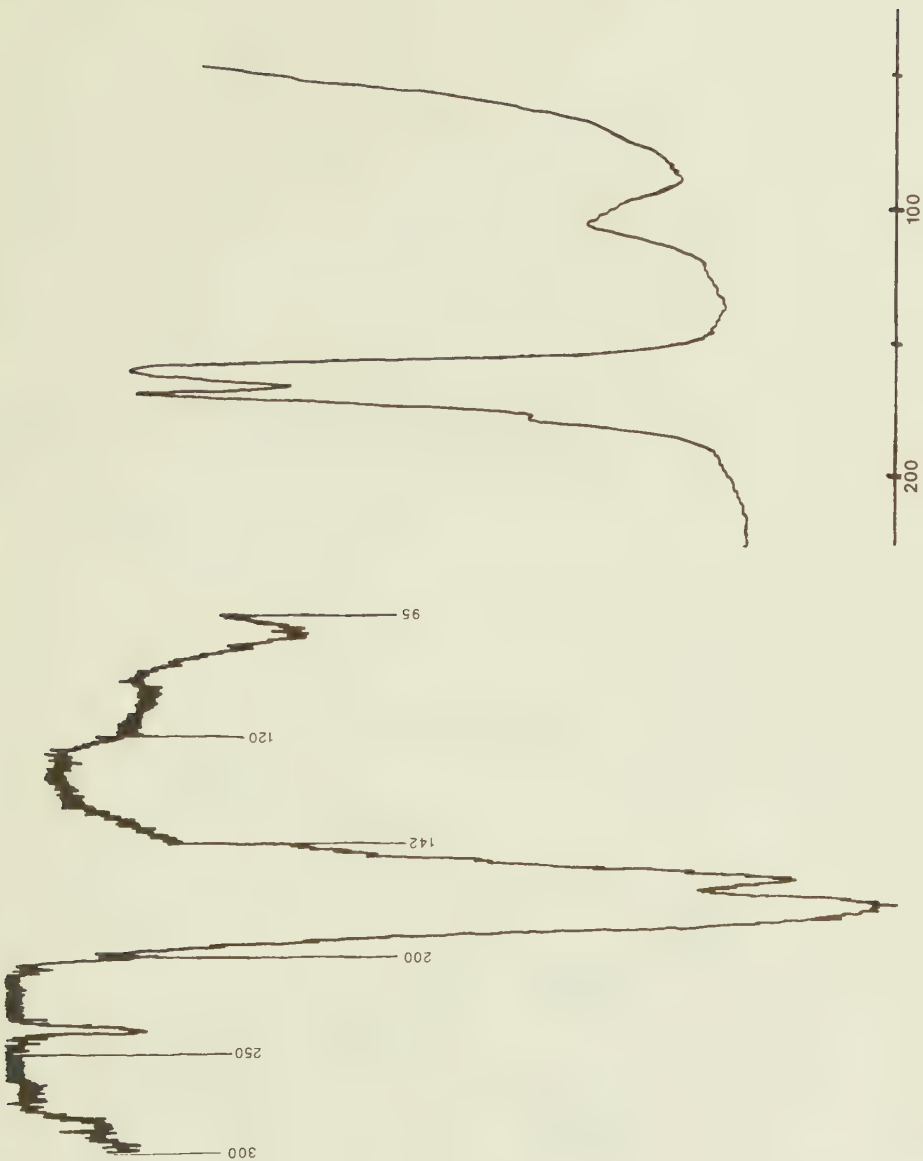


Abbildung 21: IR- und Raman-Spektren des $\text{BPH}^+\text{IBr}_2^-$

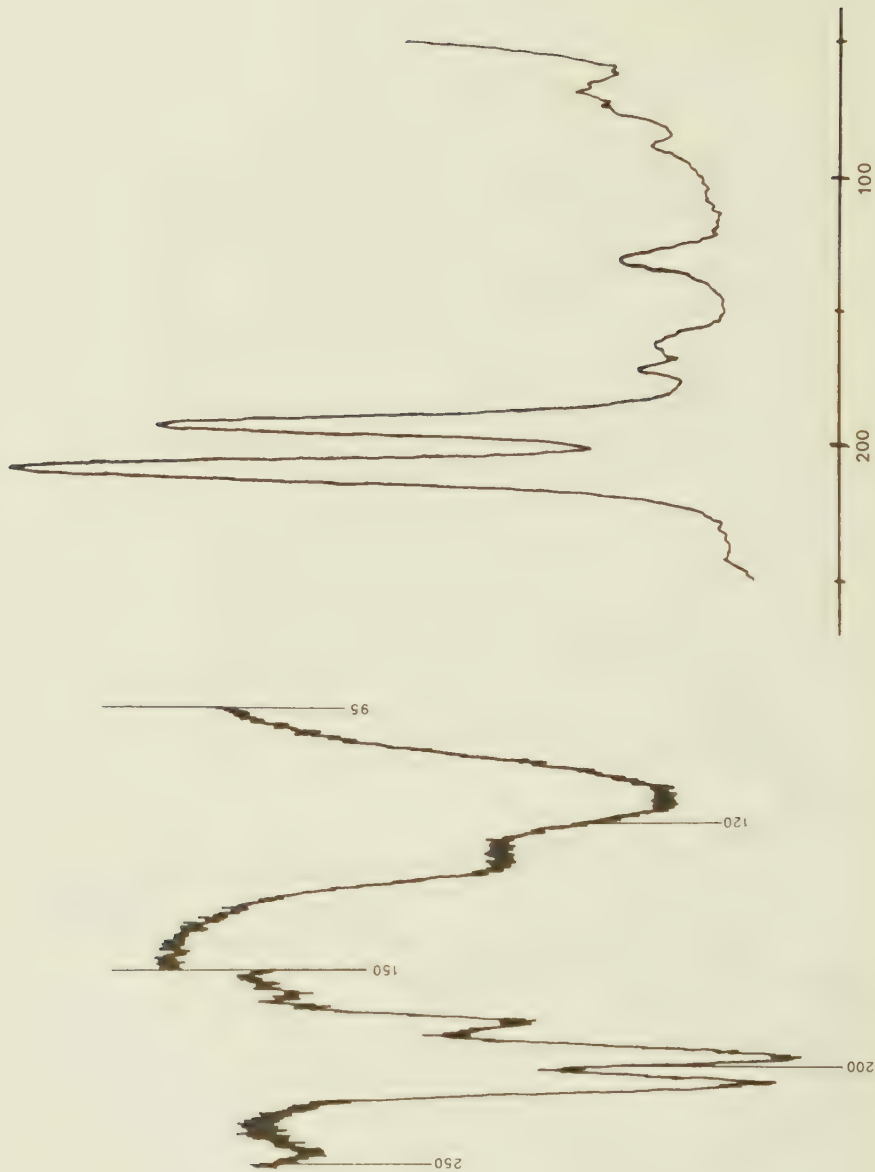


Abbildung 22: IR- und Raman-Spektren des $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$

Schließlich wurden auch vom BPH^+I_3^- IR- und Raman-Spektren aufgenommen (Abbildung 23). Im IR deutlich erkennbar ist die breite Bande der asymmetrischen Valenzschwingung um 140 cm^{-1} . Ihr entspricht im Raman-Spektrum die schwache Bande bei 144 cm^{-1} , während die symmetrische Valenzschwingung hier als starke Bande bei 117 cm^{-1} auftritt. Ihr Analogon im IR dürfte die (schwer erkennbare) breite Bande um 110 cm^{-1} sein. Der Deformationsschwingung wäre die Bande bei 88 cm^{-1} (Raman) zuzuordnen, dieser Bereich wurde im IR nicht mehr erreicht. Auch diese Ergebnisse entsprechen den Literaturwerten (z.B. <59>).

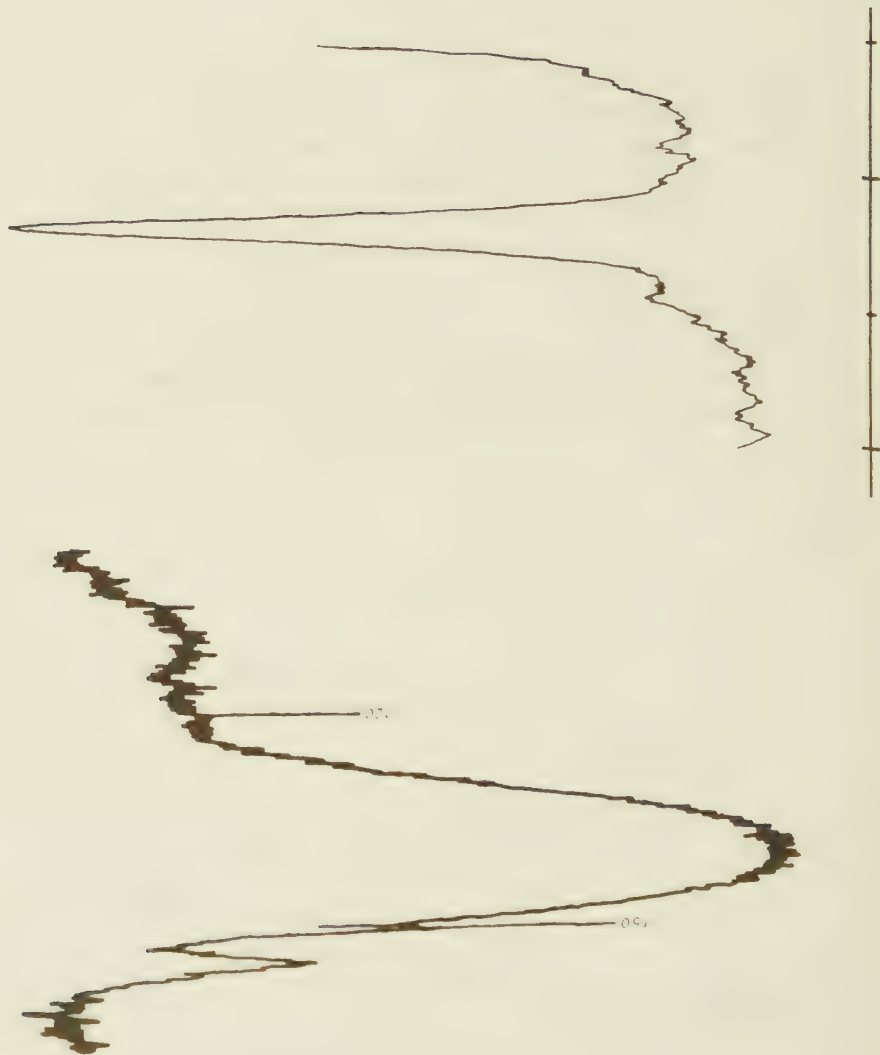


Abbildung 23: IR- und Raman-Spektren des BPH^+I_3^-

Die untersuchten Verbindungen passen sich nahtlos in die Reihe der anderen bisher aufgeklärten Polyhalogenide ein. Die Trihalogenide sind wie erwartet linear, die Bindungslängen entsprechen denen in vergleichbaren Verbindungen. Die Pentahalogenide, für die die V-Struktur bevorzugt zu sein scheint, weisen den Trihalogeniden ähnliche Bindungslängen auf. Die Winkel bleiben in der Nähe von 90 und 180 Grad und sprechen daher für die Anwendbarkeit der Modellvorstellung von (3c,4e)-Bindungen. Einen Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Werte mit anderen, aus ähnlich zusammengesetzten Verbindungen stammenden, bringen die Tabellen 12 und 13. Zum Vergleich herangezogen wurden auch Werte aus Interhalogenverbindungen oder anderen Substanzen, in denen die Atomkombination X-I-X auftritt. In Tabelle 14 sind (aufgrund der zahlreichen untersuchten Verbindungen nur einige repräsentative) Literaturwerte des Triiodid-Anions aufgeführt, das formal auch als Mitglied der Reihe $\text{ICl}_2^- - \text{IBr}_2^- - \text{II}_2^-$ betrachtet werden kann.

Tabelle 12: Bindungsabstände und -winkel des Anions ICl_2^-
 ----- in unterschiedlichen Verbindungen

langer Abstand	kurzer Abstand	Abstands Summe	Winkel	Substanz	Literatur
2.69	2.47	5.16	177.5	PIP(ICl_2) ₂	<3>
2.67	2.54	5.21	180	TDA(ICl_2) ₂	<60>
2.65	2.54	5.19	178.9	HDTA ICl_2	<61>
2.63	2.53	5.16	180	TDA(ICl_2) ₂	<60>
2.567	2.510	5.077	174.5	TAE(ICl_2) ₂	<62>
2.555	2.533	5.088	177.91	TPD ICl_2	<63>
2.553	2.536	5.089	178.8	BQH ICl_2	diese Arbei
2.55	2.55	5.10	180	NMe ₄ ICl_2	<2>
2.546	2.546	5.092	180	PyH ICl_2	<64>
2.542	2.513	5.055	176.3	(Ph ₃ AsOH) ₂ Cl ICl_2	<65>

zum Vergleich:

2.718	2.417	5.135	178.29	BQH I_2Cl_3	diese Arbei
2.72	2.39	5.11	173.6	(ICl_3) ₂	<45>
2.68	2.38	5.06	174.3	"	"
--	2.37, 2.44	--	--	α - ICl	<27>
--	2.35, 2.44	--	--	β - ICl	<66>
2.53	2.47	5.00	177.3	K $\text{ICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<8>
2.60	2.42	5.02	179.1	"	"
2.538	2.538	5.076	180	H $\text{ICl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<9>
2.515	2.515	5.030	180	"	"
2.505	2.505	5.01	180	PyH ICl_4	<67>

(PIP = Piperazinium $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{++}$)

TDA = Triethylendiammonium $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2^{++}$

HDTA = Hexadecyltrimethylammonium $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$

TAE = Tetra-p-anisylethylen $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4^{++}$

TPD = 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-2-ylum
 $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2^+)$

Tabelle 13: Bindungsabstände und -winkel des Anions IBr_2^-
 ----- in unterschiedlichen Verbindungen

langer abstand	kurzer Abstand	Abstands Summe	Winkel	Substanz	Literatur
2.783	2.626	5.409	178.22	$\text{BPH}(\text{H}_3\text{O})(\text{IBr}_2)_2$	diese Arbeit
2.77	2.673	5.443	178.8	BPFI_5Br_2	diese Arbeit
2.718	2.685	5.403	179.76	$\text{BPH}(\text{H}_3\text{O})(\text{IBr}_2)_2$	diese Arbeit
2.695	2.695	5.390	176.8	Ph_4PIBr_2	<68>

zum Vergleich:

2.91	2.599	5.509	179.26	BPFI_2Br_3	diese Arbeit
2.857	2.607	5.464	178.67	"	"
--	2.52	--	--	IBr	<28>

Tabelle 14: Bindungsabstände und -winkel des Anions I_3^-
 ----- in unterschiedlichen Verbindungen

langer abstand	kurzer Abstand	Abstands Summe	Winkel	Substanz	Literatur
3.113	2.791	5.904	178.6	NH_4I_3	<69>
3.038	2.842	5.88	178.0	CsI_3	<25>
2.981	2.892	5.873	177.7	Et_4NI_3 (II)	<70>
2.961	2.912	5.873	179.5	"	"
2.943	2.943	5.886	180	Et_4NI_3 (I)	"
2.928	2.928	5.856	180	"	"
2.919	2.919	5.838	174.69	Ph_4AsI_3	<25>

Bei Betrachtung der Tabelle 12 fällt auf, daß die Gesamtlänge Cl-I-Cl bei den zahlreichen, teilweise recht unterschiedlichen Verbindungen mit der Atomanordnung Cl-I-Cl relativ konstant bleibt: der Mittelwert liegt bei $5.13 \pm 0.08 \text{ \AA}$. Bemerkenswert ist, daß dies näherungsweise auch für Substanzen wie $(\text{ICl}_3)_2$ und Verbindungen des Anions ICl_4^- gilt, in denen das Iodatome vierfach koordiniert und mit einer formalen Oxidationszahl +3 vorliegt. Demnach scheinen eventuelle weitere Bindungen an den beteiligten Atomen keine nennenswerten Auswirkungen auf die Trihalogenid-Gruppe zu haben. Der Vergleich der auftretenden I-Cl-Bindungslängen mit der Summe der Kovalenz-Radien von Iod und Chlor ($2.32 \text{ \AA}$) unterstützt die Annahme einer Bindungsordnung kleiner als 1; dieser kurze Wert wird lediglich beim ICl nahezu erreicht, wo bei vollständig isolierten Molekülen eine Bindungsordnung von 1 vorliegen müßte. Erwähnt sei hier noch die Feststellung Hassels und Rømmings <71>, daß bei zwei unterschiedlichen Bindungslängen, also einem asymmetrischen Anion, die Gesamtlänge geringfügig größer ist; dies läßt sich mit den vorhandenen Daten in Einklang bringen.

Ahnliche Überlegungen können auch für die Kombination Br-I-Br angestellt werden (Tabelle 13). Hier wäre von einem Mittelwert von $5.45 \pm 0.06 \text{ \AA}$ zu sprechen. Es fällt auf, daß die Gesamtlänge bei den Verbindungen, in denen die endständigen Atome noch weitere Bindungen haben (BPHI_5Br_2 , BPHI_2Br_3), etwas größer ist. Allerdings liegen bisher zu wenig Untersuchungen der Atomanordnung Br-I-Br vor, um hierüber statistisch belegbare Aussagen treffen zu können. Auch hier sei der deutliche Unterschied zur Summe der Kovalenzradien ($2.47 \text{ \AA}$) erwähnt, die erwartungsgemäß beim IBr am ehesten erreicht wird.

Auch das Triiodid-Anion gehört in diese Betrachtungen (Tabelle 14). Die Gesamtlänge beträgt $5.87 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Die Summe der Iod-Iod-Kovalenzradien ist mit $2.66 \text{ \AA}$ wiederum deutlich kleiner als die vorliegenden Bindungen.

Der hypothetische Ionenradius eines I^+ -Ions läßt sich aus der mittleren Gesamtlänge Cl-I-Cl mit Hilfe der Abschätzung

$$d_{\text{Cl-I-Cl}} = r_{\text{Cl}^-} + 2 r_{\text{I}^+} + r_{\text{Cl}^-}$$

errechnen. Der so bestimmte Wert ist etwa $0.76 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$). Ein bemerkenswert ähnliches Ergebnis von $0.77 \text{ \AA}$ erhält man bei entsprechenden Rechnungen mit den Kombinationen Br-I-Br ($r_{\text{Br}^-} = 1.95 \text{ \AA}$) und I-I-I ($r_{\text{I}^-} = 2.16 \text{ \AA}$). Dieser Wert läßt sich beispielsweise für Grobabschätzungen der Länge von Polyhalogenidketten verwenden; so ergibt sich für $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$ der rechnerische Wert des $\text{IBr}_2\text{-I}_2$ -Kettenstücks (ohne Berücksichtigung der Winkel) zu $14.71 \text{ \AA}$, der tatsächliche Wert beträgt $14.66 \text{ \AA}$.

Ketten- und schichtförmige Verknüpfungen von Halogenmolekülen sind aus der Literatur besonders von Polyiodiden bekannt, in denen beispielsweise Triiodidanionen über I_2 -Brücken vernetzt sind. Dasselbe Verknüpfungsprinzip - mit dem Ersatz des Triiodids durch Ioddibromid - wurde in dieser Arbeit beim BPHI_5Br_2 vorgefunden. Die Bindungslängen in den einzelnen Baugruppen unterscheiden sich nicht signifikant von den üblichen Werten, so auch nicht bei dem vierfach koordinierten Bromatom. Allerdings treten in dieser Verbindung größere Abweichungen von den üblichen Winkelwerten 90 und 180 Grad auf: die Moleküle sind über Winkel von etwa 130 und 136 Grad zu Zickzack-Ketten verknüpft. Es liegt aber nahe, anzunehmen, daß sterische Effekte in der Kristallpackung hierfür verantwortlich sind

(siehe Abbildungen 16 bis 18): Die zwischen den Halogenketten eingepaßten Kationen dürften durch ihre elektrostatischen Anziehungskräfte die Halogenketten weitestmöglich an sich heranziehen. Enge intermolekulare Kontakte werden durch Ausweichen aus der planaren Anordnung und Bildung von Zickzack-Ketten möglich.

Außer in dieser Schichtstruktur liegen deutlich kürzere Halogen-Halogen-Kontakte als die gebräuchlichen, in der Literatur angegebenen van-der-Waals-Abstände nur im $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$ vor (3.95 bis 4.13 Å). Sie erreichen allerdings bei weitem nicht die kleinen Werte beispielsweise des IBr (siehe Kapitel 2), so daß nur von geringer Wechselwirkung zu sprechen ist.

Intermolekulare Kontaktabstände von Halogenatomen zu Stickstoffatomen, die eine $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ -Brückenbindung nahelegen, sind nur beim Bipyridinium-hydronium-bis-ioddibromid (3.25 Å) und - schon deutlich länger - beim Bichinolinium-ioddichlorid (um 3.5 Å) vorhanden. Bei den anderen Substanzen dürften engere Wechselwirkungen aus sterischen Gründen unmöglich sein, da sich die entsprechenden Atome nicht nahe genug kommen können. Eine Rolle spielt hier sicher auch die Tatsache, daß die Ladungsdichte und damit die elektrostatische Anziehung im IX_2^- größer ist als im I_2X_3^- .

Es sei hier ein Ausblick darüber erlaubt, wie die vorhandenen Lücken in den vergleichenden Untersuchungen an Polyhalogeniden zu füllen wären: Zum einen sollten weitere Verbindungen des Anions IBr_2^- genauere Aussagen ermöglichen. Als weitere Aufgabe wären Kombinationen der drei Elemente Cl, Br und I vorzustellen, was innerhalb

dieser Arbeit bereits begonnen wurde, aber aufgrund nicht ausreichender Kristallbildung bisher zu keinen befriedigenden Ergebnissen führte. Ein weiteres Ziel wäre die Darstellung größerer, etwa isolierter siebenkerniger Anionen. Analog etwa der günstigen Kombination Bichinolinium - Diiodtrichlorid könnten derartige Aggregate durch noch größere, längergestreckte Kationen bevorzugt stabilisiert werden. Bisher bekannt, aber noch nicht strukturell gesichert, sind die Anionen I_6Br^- , Br_6Cl^- <72>, BrF_6^- <73> und IF_6^- <74> <75> <76> sowie die homonuklearen Polyiodide. Eine Erfolgsmöglichkeit auf diesem Wege durch die Vorausabschätzung der möglichen Aniongröße und -gestalt und die Wahl eines dazu passenden Kations ist durchaus vorstellbar.

Im Rahmen von präparativen Untersuchungen an Polyhalogeniden wurden die Röntgenstrukturaufklärungen von 2,2'-Bichinolinium-ioddichlorid (BQHICl_2), 2,2'-Bichinolinium-diiodtrichlorid (BQHI_2Cl_3), 2,2'-Bipyridinium-hydronium-bis-ioddibromid ($\text{BPH}(\text{H}_3\text{O})(\text{IBr}_2)_2$), 2,2'-Bipyridinium-diiodtribromid (BPHI_2Br_3) und 2,2'-Bipyridinium-pentaioddibromid (BPHI_5Br_2) durchgeführt. Die bisher unbekannten geometrischen Anordnungen der Anionen I_2Cl_3^- und I_2Br_3^- wurden bestimmt, der Aufbau der Anionen ICl_2^- und IBr_2^- wurde bestätigt.

Die Strukturen wurden aus dreidimensionalen Einkristall-Diffraktometerdaten teils mit direkten Methoden, teils aus Pattersonsynthesen gelöst. Hierbei wirkte sich erschwerend aus, daß bei den Bipyridinium-Verbindungen die jeweilige Zusammensetzung nicht bekannt war. Schwierigkeiten bei der korrekten Festlegung des Nullpunkts der Elementarzelle bei den zentrosymmetrischen Strukturen konnten durch Verfeinerungsrechnungen ohne Berücksichtigung der Zentrosymmetrie und dann möglicher Ermittlung des korrekten Nullpunkts überwunden werden.

Die Verbindung BQHICl_2 kristallisiert monoklin ($a=12.357$, $b=16.326$, $c=17.123$ Å, $\beta=87.41^\circ$) in der Raumgruppe

C2/c (No. 15). Die beiden Bichinolinssysteme nehmen eine cis-Stellung in bezug auf die Stickstoffatome ein, das Proton ist vermutlich fehlgeordnet und alternativ an eins der beiden Stickstoffatome gebunden. Das Anion liegt in einer elektrostatisch günstigen Position zwischen zwei Kationen. Es ist nahezu linear (mit dem Iodatom in der Mitte) und asymmetrisch (I-Cl: 2.536 und 2.553 Å, Cl-I-Cl: 178.8°), sein IR-Spektrum zeigt eine breite Bande bei etwa 220 und eine schwache Bande bei 254 cm⁻¹.

Die Verbindung BQHI₂Cl₃ liegt orthorhombisch (a=4.532, b=22.773, c=19.729 Å) in der Raumgruppe Pbcn (No. 60) vor. Die Bichinolinringe ordnen sich ebenfalls in cis-Stellung an und haben ein vermutlich fehlgeordnetes Proton. Das Anion mit der Eigensymmetrie mm2 hat V-Form und paßt sich damit sehr der äußeren Form des Kations an. An ein zentrales Chloratom sind zwei ICl-Einheiten über das Iodatom gebunden. Die beiden Bindungen am Iod sind unterschiedlich lang (2.417 und 2.718 Å), die Winkel sind 101.56° (I-Cl-I) und 178.29° (Cl-I-Cl). IR- und Raman-Spektrum zeigen starke Banden bei etwa 290/300 und 310/312 cm⁻¹.

Das BPH(H₃O)(IBr₂)₂ besitzt eine triklin Elementarzelle (a=7.800, b=8.154, c=15.479 Å, Alpha=75.59°, Beta=82.28°, Gamma=88.15°) mit der Raumgruppe P1- (No. 2). Aufgrund möglicher Wasserstoff-Brücken liegen die Bipyridinringe in trans-Stellung vor, das Proton dürfte an ein Stickstoffatom fixiert sein. Die beiden Anionen sind kristallographisch unabhängig (1: I-Br: 2.626 und 2.783 Å, Br-I-Br: 178.22°; 2: I-Br: 2.685 und 2.718 Å, Br-I-Br: 179.76°). Wegen der kürzeren intermolekularen Abstände ist das Anion 1 mehr dem Bipyridinium-Kation, das Anion 2 mehr dem Hydronium-Ion zuzuordnen.

Die Verbindung BPHI_2Br_3 kristallisiert monoklin ($a=12.691$, $b=6.730$, $c=20.474$ Å, $\text{Beta}=112.39^\circ$) in der Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14). Die Bipyridinringe nehmen cis-Stellung ein. Das Anion hat wiederum V-Form, ohne jedoch eine Eigensymmetrie aufzuweisen (Abstände 2.599, 2.607, 2.857, 2.910 Å; Winkel Br-I-Br 178.67° und 179.26° , I-Br-I 94.80°). Der eine Ast des "V" liegt unmittelbar neben dem Kation und in einer Ebene mit ihm, der andere Ast ist aus dieser Ebene herausgedreht. Die einzelnen Anionen stehen über Kontakte unterhalb der van-der-Waals-Abstände miteinander in Verbindung. IR- und Raman-Spektren weisen Banden bei 195 und 209 (IR) und 193 und 210 cm^{-1} (Ra) auf.

Das BPHI_5Br_2 mit einer monoklinen Elementarzelle ($a=4.531$, $b=17.106$, $c=13.490$ Å, $\text{Beta}=97.56^\circ$) in der Raumgruppe $P2_1$ (No. 4) weist eine unendliche Anionen-Schichtstruktur auf. IBr_2^- -Anionen (I-Br: 2.673 und 2.77 Å, Br-I-Br: 178.8°) sind über I_2 -Moleküle (I-I: 2.704 bzw. 2.705 Å) durch enge Bindungen (3.16, 3.315 und 3.4 Å) parallel zur Ebene bc miteinander vernetzt, wobei die Anionenschicht zickzackförmig gewellt ist. Die Kationen (in trans-Stellung) liegen übereinander in durch die Netzverknüpfung freigeblichen Kanälen.

Vergleichende Abstandsbetrachtungen dieser und in der Literatur beschriebener Verbindungen legen die Annahme nahe, daß sich unterschiedliche Koordinationszahlen oder formale Oxidationsstufen der beteiligten Atome nur geringfügig auf die Bindungslängen auswirken. Allerdings liegen für das Br-I-Br-System noch zu wenig Untersuchungen vor.

Als weitere Verbindungen dargestellt und durch IR- und Raman-Spektren sowie durch Pulverdiffraktogramme

charakterisiert, aber nicht strukturell aufgeklärt, wurden das 2,2'-Bipyridinium-ioddibromid (BPHIBr_2) und das 2,2'-Bipyridinium-triiodid (BPHI_3).

TEMPERATURFAKTOREN-TABELLEN	ANHANG A
-----------------------------	----------

Tabelle 15: Temperaturfaktoren (* 1000) des $\text{BQH}^+\text{ICl}_2^-$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	41.5(3)	96.1(5)	36.3(3)	2.1(3)	-2.9(2)	9.6(3)
C11	86(2)	106(3)	55(2)	-14(2)	-6(2)	-2(2)
C12	97(2)	107(3)	54(2)	21(2)	-3(2)	-7(2)
N1	49(4)	45(4)	37(3)	-1(3)	-1(3)	2(3)
C2	44(4)	47(5)	37(4)	-10(4)	-2(3)	5(4)
C3	46(5)	66(6)	42(4)	-5(4)	-7(4)	5(4)
C4	45(5)	61(6)	50(5)	-12(4)	-4(4)	11(4)
C5	50(5)	52(5)	69(6)	-9(4)	-4(4)	2(5)
C6	55(6)	58(6)	76(7)	-8(5)	8(5)	-2(5)
C7	70(6)	62(6)	61(6)	-0(5)	8(5)	-5(5)
C8	69(6)	53(5)	48(5)	1(5)	9(4)	-9(4)
C9	43(4)	45(5)	45(4)	-9(4)	1(4)	2(4)
C10	38(4)	47(5)	49(5)	-6(4)	-2(4)	2(4)
N1'	50(4)	55(4)	35(3)	-3(4)	-3(3)	-1(3)
C2'	44(4)	51(5)	36(4)	-19(4)	-2(3)	-5(4)
C3'	46(5)	74(6)	45(5)	-11(5)	2(4)	-14(4)
C4'	45(5)	74(6)	50(5)	-14(5)	5(4)	-10(5)
C5'	49(5)	48(5)	81(7)	-9(4)	6(5)	1(5)
C6'	69(6)	49(6)	83(7)	-6(5)	-3(6)	4(5)
C7'	80(7)	65(7)	63(6)	5(6)	-17(5)	8(5)
C8'	65(6)	68(6)	53(5)	6(5)	-19(5)	11(5)
C9'	48(5)	44(5)	48(5)	-8(4)	-6(4)	1(4)
C10'	37(4)	44(5)	56(5)	-10(4)	-1(4)	-6(4)

Tabelle 16: Temperaturfaktoren (* 1000) des $\text{BQH}^+\text{I}_2\text{Cl}_3^-$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C11	90(2)	71(1)	79(1)	-3(1)	30(1)	5(1)
C12	101(2)	59(2)	84(2)	-	8(2)	-
I1	61.5(3)	52.2(2)	68.3(3)	-5.1(3)	5.5(4)	9.3(3)
N1	48(3)	39(3)	42(3)	-3(3)	2(4)	-4(2)
C2	43(5)	52(4)	46(4)	-4(4)	-2(3)	-1(4)
C3	59(5)	52(4)	72(5)	10(5)	-6(5)	19(4)
C4	53(6)	54(5)	79(6)	-2(4)	-1(5)	3(4)
C5	44(5)	107(7)	61(5)	21(6)	-7(5)	9(5)
C6	56(6)	78(6)	63(5)	5(5)	6(5)	-6(5)
C7	55(5)	65(5)	63(5)	7(5)	4(5)	-2(4)
C8	51(5)	61(5)	48(5)	-6(4)	-6(4)	-14(4)
C9	36(4)	55(4)	41(4)	3(3)	7(4)	-0(4)
C10	42(4)	64(4)	48(4)	5(5)	-3(4)	13(5)

Tabelle 17: Temperaturfaktoren (* 1000) des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	42.7(5)	55.0(5)	34.8(4)	15.3(4)	1.2(3)	-4.6(4)
Br1	80(1)	48.7(9)	93(1)	-7.2(8)	6(1)	1.2(9)
Br2	49.0(8)	69(1)	57.8(9)	6.9(7)	-15.1(7)	-25.9(7)
I2	35.1(4)	41.7(5)	47.0(5)	7.5(3)	-11.6(3)	-15.7(4)
Br3	48.0(7)	49.0(8)	52.5(8)	-1.7(6)	-4.5(6)	-12.9(6)
Br4	47.3(7)	49.2(8)	53.4(8)	3.2(6)	-3.6(6)	-9.9(6)
O1	44(5)	57(6)	39(5)	3(4)	-5(4)	-9(4)
N1	31(5)	39(5)	36(5)	-3(4)	1(4)	2(4)
C2	26(5)	47(7)	28(5)	2(5)	-4(4)	-0(5)
C3	42(7)	46(7)	32(6)	-4(5)	-6(5)	-6(5)
C4	61(8)	41(7)	43(7)	-4(6)	-12(6)	-8(6)
C5	51(8)	32(6)	63(8)	-14(6)	-10(6)	-1(6)
C6	44(7)	46(7)	44(7)	-4(6)	-4(6)	-1(6)
N1'	41(5)	37(5)	35(5)	4(4)	-4(4)	-6(4)
C2'	32(5)	30(5)	24(5)	-4(4)	-1(4)	-3(4)
C3'	34(6)	42(6)	36(6)	6(5)	-5(5)	-14(5)
C4'	40(7)	51(7)	39(6)	-9(6)	-3(5)	-15(6)
C5'	64(8)	40(7)	46(7)	-1(6)	-2(6)	-20(6)
C6'	53(8)	43(7)	40(7)	-3(6)	-7(6)	-8(5)

Tabelle 18: Temperaturfaktoren (* 1000) des BPH+I₂Br₃⁻

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	43.4(5)	98.4(9)	58.0(6)	-6.3(5)	16.5(4)	5.2(6)
I2	69.5(6)	64.8(7)	55.3(6)	-0.5(5)	33.4(5)	-2.7(5)
Br1	67.5(9)	99(2)	61.1(9)	11.3(9)	1.7(8)	-7.7(9)
Br2	57.3(9)	125(2)	96(2)	-11(1)	36.1(9)	-22(2)
Br3	65.4(9)	79(1)	76(1)	7.9(9)	26.0(8)	4.2(9)
N1	54(6)	51(6)	50(6)	-4(6)	24(5)	-2(6)
C2	42(6)	44(7)	67(8)	-5(6)	30(6)	-7(7)
C3	61(8)	65(9)	49(8)	-6(8)	17(7)	-8(8)
C4	46(7)	101(13)	67(9)	-8(9)	20(7)	-12(9)
C5	54(8)	67(9)	70(9)	11(7)	17(7)	2(8)
C6	38(6)	71(9)	72(9)	1(7)	23(7)	5(8)
N1'	46(6)	36(6)	62(7)	-8(5)	14(5)	2(5)
C2'	45(6)	39(6)	48(7)	-0(6)	21(6)	-2(6)
C3'	47(7)	55(8)	66(9)	-11(7)	22(7)	-5(7)
C4'	50(8)	58(9)	106(13)	8(7)	33(9)	14(9)
C5'	53(8)	50(9)	72(9)	-12(7)	14(7)	5(7)
C6'	61(9)	58(9)	63(9)	-6(7)	18(7)	-1(8)

Tabelle 19: Temperaturfaktoren (* 1000) des $\text{BPH}^+\text{I}_5\text{Br}_2^-$

(Halogenatome)						
Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	41 (5)	20 (4)	3 (4)	-	-12 (3)	-
Br2	94 (9)	54 (7)	2 (4)	-	-14 (5)	-
I1	30 (3)	7 (3)	9 (3)	-	-16 (2)	-
I2	60 (4)	28 (3)	3 (3)	-	-7 (3)	-
I3	83 (6)	51 (5)	11 (3)	-	-8 (3)	-
I4	64 (3)	19 (2)	17 (2)	9 (2)	-14 (2)	8 (2)

isotrope Temperaturfaktoren (* 100) der Ringatome

Atom	U
N1	3 (2)
C2	3 (2)
C3	6 (2)
C4	8 (3)
C5	5 (2)
C6	5 (2)

KLEINSTE-QUADRATE-EBENEN	ANHANG B
--------------------------	----------

Koeffizienten der im Text erwähnten besten Ebenen
=====

Die Ebenen sind definiert (im direkten Raum) als
 $Px + Qy + Rz = S$

Substanz	Atome	P	Q	R	S
BQHICl ₂	Nl-C10	6.8042	13.6067	-.3731	8.3203
"	Nl'-C10'	6.7982	13.5293	-1.3353	7.8131
BQHI ₂ Cl ₃	C11-C11'	4.1500	0.	7.9277	6.1320
"	Nl-C10	-3.5563	3.2875	11.8931	.7053
"	Nl'-C10'	-3.5563	-3.2875	11.8931	-1.8714
BPH(H ₃ O) (IBr ₂) ₂	Nl-C6	6.3729	-4.3761	-2.2595	-1.5727
"	Nl'-C6'	-4.3685	3.4039	10.9584	3.8121
BPHI ₂ Br ₃	Nl-C6	.8543	6.7123	-.0275	2.0906
"	Nl'-C6'	.6338	6.7162	.3653	2.1950
BPHI ₅ Br ₂	Nl-C6'	-3.5187	8.8370	5.1973	5.2749

DIFFRAKTOGRAMME	ANHANG C
-----------------	----------

Tabelle 20: Berechnetes Pulverdiffraktogramm
 ----- des $\text{BPH}^+(\text{H}_3\text{O})^+(\text{IBr}_2)_2^-$
 (Reflexe mit einer Intensität <5
 sind nicht aufgeführt)

h	k	l	d	Intensität	2 Theta
0	-1	0	7.897	50	11.20
0	-1	-1	7.820	9	11.32
-1	0	0	7.729	21	11.45
0	0	2	7.432	61	11.91
-1	0	1	6.518	7	13.58
0	-1	1	6.354	5	13.94
0	-1	-2	6.235	16	14.21
1	-1	0	5.527	56	16.03
1	-1	-1	5.321	64	16.66
-1	-1	-2	5.133	27	17.28
1	-1	1	5.051	9	17.56
-1	0	2	5.039	43	17.60
-1	0	-3	4.443	55	19.98
-1	-1	-3	4.299	41	20.66
1	-1	2	4.275	77	20.78
-1	0	3	3.944	42	22.54
0	-2	-2	3.910	16	22.74
1	-1	-3	3.844	60	23.14
0	0	4	3.716	7	23.95
-2	0	-2	3.628	24	24.54
1	-2	-1	3.554	28	25.06
1	-1	3	3.552	36	25.07
-1	-1	-4	3.551	40	25.08
0	-2	-3	3.544	22	25.13
-1	0	-4	3.534	15	25.20
1	-2	0	3.518	5	25.31
-1	-2	0	3.515	9	25.34
2	-1	0	3.473	100	25.65
1	-2	-2	3.398	28	26.23
2	-1	-1	3.375	23	26.40
-1	-1	3	3.279	13	27.19
-2	0	-3	3.261	15	27.35

h	k	l	d	Intensität	2 Theta
1	-1	-4	3.204	37	27.84
-1	0	4	3.190	22	27.97
2	-1	2	3.157	32	28.27
0	-2	-4	3.117	13	28.63
1	-2	-3	3.114	19	28.66
1	-1	4	2.976	10	30.02
0	0	5	2.973	12	30.06
-1	-1	-5	2.967	10	30.12
-1	0	-5	2.905	6	30.78
-2	-1	2	2.903	7	30.80
-1	-2	2	2.882	7	31.03
-2	0	-4	2.872	12	31.14
-2	0	3	2.871	13	31.15
2	-1	3	2.856	5	31.32
-2	-2	-1	2.853	29	31.35
-2	-2	-2	2.846	11	31.43
1	-2	-4	2.788	5	32.10
0	-2	3	2.772	12	32.29
-1	-1	4	2.761	14	32.42
-2	-2	0	2.760	8	32.43
2	-2	-1	2.757	27	32.48
-2	-2	-3	2.741	7	32.67
0	-2	-5	2.719	12	32.94
0	-3	-1	2.710	7	33.06
0	-3	-2	2.700	14	33.18
2	-2	1	2.679	6	33.45
-1	-2	-5	2.666	11	33.61
0	-3	-3	2.607	7	34.40
-2	-2	1	2.593	17	34.59
-1	-3	-1	2.575	30	34.84
-2	-2	-4	2.566	5	34.96
-2	-1	-5	2.561	9	35.04
1	-1	5	2.535	6	35.40
-2	0	-5	2.521	6	35.62
-3	-1	0	2.449	15	36.70
0	-2	4	2.424	8	37.09
-2	-2	2	2.389	23	37.66
-1	-1	5	2.368	13	38.00
-1	-3	1	2.353	28	38.24
0	-3	2	2.309	8	39.02
3	-1	-2	2.295	8	39.26
1	-3	-4	2.282	5	39.48
0	-3	-5	2.268	5	39.74
2	-1	5	2.268	6	39.74
2	-1	-5	2.249	11	40.10
-2	0	5	2.220	9	40.63
-3	-2	-1	2.212	15	40.79

h	k	l	d	Intensität	2 Theta
-3	-1	2	2.198	12	41.06
-3	0	3	2.173	9	41.56
2	-3	-2	2.167	11	41.68
3	-2	0	2.159	5	41.84
3	-1	-3	2.156	6	41.90
-2	-2	-6	2.149	5	42.04
3	-2	-1	2.144	5	42.14
0	0	7	2.123	14	42.57
-3	-1	-5	2.109	6	42.88
2	-3	-3	2.096	10	43.15
3	-1	4	2.092	5	43.25
-1	-3	-6	2.064	13	43.86
-3	-2	1	2.064	8	43.87
3	-2	2	2.059	16	43.97
2	-1	6	2.025	5	44.75
3	-2	-3	1.998	6	45.39
-2	-2	4	1.978	5	45.87
-1	-4	-1	1.965	8	46.19
0	-3	4	1.935	6	46.97
1	-1	7	1.931	7	47.05
-4	-1	-1	1.906	11	47.71
-3	-3	-3	1.898	5	47.94
-3	-3	-1	1.888	5	48.18
3	-2	-4	1.888	6	48.20
-4	-1	-3	1.874	6	48.59
1	-4	-4	1.866	6	48.81
1	-4	1	1.850	12	49.25
-2	-4	-3	1.824	6	49.99
2	-1	7	1.819	5	50.16
1	-1	-8	1.805	6	50.57
2	-1	-7	1.805	12	50.58
-3	-1	-7	1.792	5	50.96
-2	-2	-8	1.775	11	51.47
-1	-3	-8	1.736	5	52.72
4	-1	-3	1.717	5	53.34
1	-4	-6	1.693	11	54.16
1	-1	9	1.549	5	59.69
-5	0	0	1.546	5	59.83

Tabelle 21: Gemessenes Pulverdiffraktogramm
 ----- des $\text{BPH}^+\text{IBr}_2^-$

d	Intensität	2 Theta
7.563	8	11.7
7.196	11	12.3
6.657	32	13.3
6.151	26	14.4
6.067	74	14.6
5.609	30	15.8
4.822	9	18.4
4.439	64	20.0
4.191	48	21.2
4.077	36	21.8
3.934	100	22.6
3.786	11	23.5
3.520	17	25.3
3.453	39	25.8
3.427	15	26.0
3.363	13	26.5
3.267	16	27.3
3.198	41	27.9
3.048	15	29.3
3.028	40	29.5
2.931	66	30.5
2.921	62	30.6
2.797	14	32.0
2.763	15	32.4
2.755	15	32.5
2.747	11	32.6
2.652	11	33.8
2.529	45	35.5
2.501	7	35.9
2.468	7	36.4
2.423	8	37.1
2.398	7	37.5
2.332	15	38.6
2.298	9	39.2
2.249	7	40.1
2.201	22	41.0
2.196	22	41.1
2.176	13	41.5
2.146	7	42.1
2.062	7	43.9
2.045	6	44.3
2.023	6	44.8
2.002	8	45.3
1.985	9	45.7
1.969	16	46.1
1.965	15	46.2
1.929	16	47.1
1.918	9	47.4
1.877	20	48.5

Tabelle 22: Vergleich des berechneten und des gemessenen

 Pulverdiffraktogramms des $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_3^-$
 (Reflexe mit einer berechneten Intensität <5
 sind nicht aufgeführt)

h	k	l	d	Intensität calc	2 Theta calc	2 Theta obs	Intens. obs
0	1	1	6.341	25	13.97	14.2	42
1	0	2	6.289	52	14.08		
-1	1	1	5.903	20	15.01		
2	0	0	5.867	21	15.10	15.2	36
-2	0	0	5.867	20	15.10		
0	1	2	5.485	34	16.16	16.3	12
-1	1	2	5.452	60	16.26		
-1	0	4	5.117	6	17.33	17.4	5
0	0	4	4.733	11	18.75	18.9	10
-2	1	1	4.610	5	19.25	19.4	12
0	1	3	4.603	10	19.28		
1	1	2	4.595	9	19.32		
-2	1	2	4.537	31	19.56	19.6	15
2	1	0	4.422	24	20.08	19.9	49
-2	1	0	4.422	24	20.08		
2	0	2	4.306	47	20.63	20.8	72
-2	1	3	4.238	12	20.96	21.0	28
-3	0	2	4.228	16	21.01		
-1	1	4	4.073	100	21.82	21.9	67
1	1	3	3.930	10	22.62	22.6	16
-2	1	4	3.825	39	23.25	23.3	19
-3	1	2	3.580	15	24.87	24.9	10
-3	1	3	3.499	13	25.46	25.6	7
-1	1	5	3.493	10	25.50		
-2	1	5	3.398	14	26.22	26.3	7
-1	0	6	3.387	5	26.31		
1	1	4	3.377	12	26.39	26.6	32
0	2	0	3.365	38	26.49		
-2	0	6	3.364	10	26.49		
1	2	0	3.235	33	27.58	27.6	16
-1	2	0	3.235	33	27.58		
2	1	3	3.214	6	27.76	27.9	100
3	0	2	3.209	35	27.80		
-1	2	2	3.164	14	28.20	28.2	30
-4	0	2	3.163	13	28.21		
-3	1	5	3.075	11	29.04	29.1	7
-1	2	3	3.010	8	29.68	29.8	20
-2	1	6	3.009	33	29.69		
4	0	0	2.934	31	30.47	30.5	60
-4	0	0	2.934	29	30.47		
3	1	2	2.897	20	30.87	31.0	25

h	k	l	d	Intensität calc	2 Theta calc	2 Theta obs	Intens. obs
-2	2	3	2.864	11	31.23	31.3	21
-4	1	2	2.863	13	31.24		
-4	1	3	2.860	11	31.27		
2	1	4	2.849	17	31.40		
-3	1	6	2.815	8	31.78	31.5	15
-2	2	4	2.726	8	32.86	32.9	10
-2	1	7	2.674	5	33.51	33.5	5
-1	1	7	2.653	7	33.78	33.9	5
-3	2	3	2.600	5	34.49	34.6	4
-1	2	5	2.598	8	34.53		
0	2	5	2.515	9	35.70		
-5	0	2	2.512	6	35.74		
0	1	7	2.509	7	35.78	35.8	2
-3	0	8	2.487	7	36.11	35.9	2
3	1	4	2.403	12	37.43	37.6	10
-1	2	6	2.387	6	37.68	37.9	12
-2	2	6	2.379	6	37.81		
4	1	2	2.378	8	37.84		
-5	1	4	2.359	14	38.15		
1	2	5	2.341	8	38.45	38.1	19
-3	1	8	2.333	5	38.45	38.3	16
2	1	6	2.278	11	38.59	38.6	7
5	1	0	2.216	10	39.56	39.7	7
-5	1	0	2.216	9	40.72	40.8	5
4	2	0	2.211	12	40.72		
-4	2	0	2.211	11	40.81		
1	3	0	2.203	5	40.81		
-1	3	0	2.203	5	40.96	41.4	9
0	3	2	2.183	14	40.96		
4	0	4	2.153	7	41.36		
-1	3	4	2.055	5	41.96	42.1	12
-2	2	8	2.037	5	44.08	44.1	5
-2	3	4	2.020	5	44.48	44.4	5
-6	1	4	2.017	5	44.86	44.6	5
-5	2	2	2.013	12	44.95	45.1	12
5	1	2	2.004	10	45.03		
-5	2	5	1.985	6	45.26		
-4	0	10	1.968	8	45.72	45.7	9
-6	1	6	1.959	10	46.11	46.2	20
3	3	0	1.946	5	46.34	46.4	21
-3	3	0	1.946	5	46.68	50.14	
2	2	7	1.819	5	46.68		
3	2	6	1.779	5	50.14		
4	3	2	1.682	10	51.35		
1	4	0	1.665	5	54.56	55.15	
-1	4	0	1.665	5	55.15	55.15	

Tabelle 23: Berechnetes Pulverdiffraktogramm
 ----- des $\text{BPH}^+\text{I}_2\text{Br}_5^-$
 (Reflexe mit einer Intensität <5
 sind nicht aufgeführt)

h	k	l	d	Intensität	2 Theta
0	0	1	13.373	22	6.61
0	2	0	8.553	100	10.34
0	2	1	7.205	11	12.28
0	0	2	6.686	11	13.24
0	2	2	5.268	13	16.83
0	0	3	4.458	10	19.92
0	3	2	4.339	9	20.47
0	4	0	4.276	72	20.77
0	4	1	4.073	5	21.82
0	2	3	3.953	12	22.49
1	1	1	3.854	15	23.08
1	2	0	3.851	16	23.09
1	2	1	3.590	29	24.80
1	2	-2	3.521	19	25.29
1	3	-1	3.419	28	26.06
1	1	2	3.358	20	26.54
0	0	4	3.343	6	26.66
1	4	0	3.037	5	29.41
1	4	1	2.904	10	30.79
0	6	0	2.851	45	31.38
0	6	1	2.788	9	32.10
1	2	3	2.758	12	32.46
0	0	5	2.675	6	33.50
0	1	5	2.642	36	33.92
0	6	2	2.623	6	34.19
1	3	3	2.595	14	34.57
1	5	1	2.588	8	34.66
0	3	5	2.421	17	37.13
1	5	2	2.421	12	37.14
1	4	3	2.408	6	37.34
1	2	4	2.389	6	37.64
1	3	4	2.281	7	39.51
1	5	-4	2.180	5	41.42
1	6	-3	2.165	11	41.73
0	5	5	2.107	17	42.92
1	2	-6	2.035	5	44.51
2	2	1	2.027	6	44.71
1	3	5	2.012	7	45.07
1	6	-4	2.008	5	45.15
0	0	7	1.910	5	47.60
1	8	1	1.881	6	48.39
1	6	4	1.875	7	48.56
1	8	-2	1.871	5	48.67
1	2	6	1.838	5	49.60
2	3	-4	1.830	8	49.84
0	7	5	1.804	9	50.59
1	3	6	1.787	14	51.12
2	3	3	1.758	6	52.01
1	8	-6	1.497	5	62.00
2	1	6	1.452	5	64.15
1	3	8	1.445	5	64.48
0	2	10	1.321	6	71.39

Tabelle 24: Gemessenes Pulverdiffraktogramm
des BPH^+I_3^-

d	Intensität	2 Theta
8.672	59	10.2
7.900	19	11.2
7.694	8	11.5
6.758	11	13.1
6.194	17	14.3
4.928	11	18.0
4.874	26	18.2
4.822	13	18.4
4.353	86	20.4
3.969	19	22.4
3.850	66	23.1
3.801	48	23.4
3.786	51	23.5
3.663	1	24.3
3.562	30	25.0
3.493	2	25.5
3.453	1	25.8
3.401	37	26.2
3.314	4	26.9
3.267	2	27.3
3.198	3	27.9
3.153	4	28.3
3.048	5	29.3
3.008	2	29.7
2.969	12	30.1
2.959	14	30.2
2.912	100	30.7
2.867	8	31.2
2.814	6	31.8
2.780	5	32.2
2.698	10	33.2
2.691	10	33.3
2.637	2	34.0
2.592	5	34.6
2.564	4	35.0
2.557	4	35.1
2.430	4	37.0
2.380	6	37.8
2.287	22	39.4
2.281	20	39.5
2.259	4	39.9
2.254	3	40.0
2.217	3	40.7
2.186	41	41.3
2.181	36	41.4
2.137	7	42.3
2.027	3	44.7
1.989	8	45.6
1.981	8	45.8
1.957	3	46.4
1.929	3	47.1
1.922	6	47.3
1.859	8	49.0
1.852	7	49.2

LITERATURVERZEICHNIS	ANHANG D
----------------------	----------

- <1> K.-F. Tebbe: Polyhalogen cations and polyhalide anions
in: Homoatomic rings, chains and macromolecules of
main-group elements, ed. Arnold L. Rheingold,
Elsevier Scientific Publishing Company,
Amsterdam-Oxford-New York (1977)
- <2> G.J. Visser und A. Vos
Acta Cryst. 17, 1336 (1964)
- <3> C. Rømming
Acta Chem. Scand. 12, 668 (1958)
- <4> W. Gabes und K. Olie
Cryst. Struct. Commun. 3, 753 (1974)
- <5> T. Migchelsen und A. Vos
Acta Cryst. 22, 812 (1967)
- <6> J.E. Davies und E.K. Nunn
Chem. Commun. 1374 (1969)
- <7> G.B. Carpenter
Acta Cryst. 20, 330 (1966)

- <8> R.J. Elema, J.L. De Boer und A. Vos
Acta Cryst. 16, 243 (1963)
- <9> R.I. Bateman und L.R. Bateman
J. Amer. Chem. Soc. 94, 1130 (1972)
- <10> J. Broekema, E.E. Havinga und E.H. Wiebenga
Acta Cryst. 10, 596 (1957)
- <11> Y. Yagi und A.I. Popov
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 21 (1965)
- <12> Y. Yagi und A.I. Popov
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2223 (1967)
- <13> A.E. van Arkel und J.H. de Boer
Trav. Chim. Pays-Bas Belg. 47, 593 (1928)
- <14> G.E. Kimball
J. Chem. Phys. 8, 188 (1940)
- <15> R.J. Hach und R.E. Rundle
J. Amer. Chem. Soc. 73, 4321 (1951)
- <16> G.C. Pimentel
J. Chem. Phys. 19, 446 (1951)
- <17> R.E. Rundle
Acta Cryst. 14, 585 (1961)
- <18> R.E. Rundle
Record Chem. Prog. 23, 195 (1962)

- <19> E.E. Havinga und E.H. Wiebenga
Trav. Chim. Pays-Bas 78, 724 (1959)
- <20> E.H. Wiebenga und D. Kracht
Inorg. Chem. 8, 738 (1969)
- <21> R.D. Brown und E.K. Nunn
Aust. J. Chem. 19, 1567 (1966)
- <22> W. Gabes und M.A.M. Nijman-Meester
Inorg. Chem. 12, 589 (1973)
- <23> W. Gabes
Chem. Phys. Lett. 27, 183 (1974)
- <24> R.W. Hollingworth und S. Hacobian
Aust. J. Chem. 27, 1381 (1974)
- <25> J. Runsink, S. Swen-Walstra und T. Migchelsen
Acta Cryst. B28, 1331 (1972)
- <26> F. van Bolhuis, P.B. Koster und T. Migchelsen
Acta Cryst. 23, 90 (1967)
- <27> K.H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos und E.H. Wiebenga
Acta Cryst. 9, 274 (1956)
- <28> L.N. Swink und G.B. Carpenter
Acta Cryst. B24, 429 (1968)
- <29> R.E. Buckles und J.F. Mills
J. Amer. Chem. Soc. 76, 3716 (1954)

- <30> R.E. Buckles, J.P. Yuk und A.I. Popov
J. Amer. Chem. Soc. 74, 4379 (1952)
- <31> A.I. Popov, R.H. Rygg und N.E. Skelly
J. Amer. Chem. Soc. 78, 5740 (1956)
- <32> K.R. Loos und A.C. Jones
J. Phys. Chem. 78, 2306 (1974)
- <33> W. Gabes und H. Gerding
J. Mol. Struct. 14, 267 (1972)
- <34> W. Gabes, D.J. Stufkens und H. Gerding
J. Mol. Struct. 17, 329 (1973)
- <35> J. Cornog und E.E. Bauer
J. Amer. Chem. Soc. 64, 2620 (1942)
- <36> H.W. Cremer und D.R. Duncan
J. Chem. Soc. 2243 (1931)
- <37> XRAY76, Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center,
University of Maryland (1976)
- <38> MULTAN
G. Germain et al.
Acta Cryst. A27, 368 (1971)
Update 1977
- <39> C.W. Burnham
Amer. Mineral. 51, 159 (1966)
Überarbeitet von W. Dreißig, FU Berlin

- <40> International Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham (1968)
- <41> P. Krumholz
J. Amer. Chem. Soc. 73, 3487 (1951)
- <42> F.H. Westheimer und O.T. Benfey
J. Amer. Chem. Soc. 78, 5309 (1956)
- <43> K. Nakamoto
J. Phys. Chem. 64, 1420 (1960)
- <44> K. Folting und L.L. Merritt jr.
Acta Cryst. B33, 3540 (1977)
- <45> K.H. Boswijk und E.H. Wiebenga
Acta Cryst. 7, 417 (1954)
- <46> J. Fuchs und P. Luger
unveröffentlicht
- <47> P. Luger
unveröffentlicht
- <48> S. Soled und G.B. Carpenter
Acta Cryst. B29, 2556 (1973)
- <49> R. Liminga und A.M. Sørensen
Acta Chem. Scand. 21, 2669 (1967)
- <50> I. Knöpnadel
Dissertation Berlin 1980

- <51> S.L. Lawton, E.R. McAfee, J.E. Benson und R.A. Jacobson
Inorg. Chem. 12, 2939 (1973)
- <52> J. Jander, H. Pritzkow und K.-U. Trommsdorff
Z. Naturforsch. 30b, 720 (1975)
- <53> M. Noltemeyer und W. Saenger
Nature 259, 629 (1976)
- <54> J.M. Reddy, K. Knox und R.B. Robin
J. Chem. Phys. 40, 1082 (1964)
- <55> O. Hassel und H. Hope
Acta Chem. Scand. 15, 407 (1961)
- <56> C.R. Hubbard und R.A. Jacobson
Inorg. Chem. 11, 2247 (1972)
- <57> E.E. Havinga und E.H. Wiebenga
Acta Cryst. 11, 733 (1958)
- <58> W.J. James, R.J. Hach, D. French und R.E. Rundle
Acta Cryst. 8, 814 (1955)
- <59> A.G. Maki und R. Forneris
Spectrochim. Acta 23A, 867 (1967)
- <60> S. Gran und C. Rømming
Acta Chem. Scand. 22, 1686 (1968)
- <61> G. Bandoli, D.A. Clemente und M. Nicolini
J. Cryst. Mol. Struct. 8, 279 (1978)

- <62> N.C. Baenziger, R.E. Buckles und T.D. Simpson
J. Amer. Chem. Soc. 89, 3405 (1967)
- <63> M.R. Caira und J.F. de Wet
Acta Cryst. B37, 709 (1981)
- <64> P.A. Tucker und P.A. Kroon
Acta Cryst. B29, 2967 (1973)
- <65> F.C. March und G. Ferguson
J. Chem. Soc. Dalton 1381 (1975)
- <66> G.B. Carpenter und S.M. Richards
Acta Cryst. 15, 360 (1962)
- <67> U. Gerlach
Dissertation Berlin 1975
- <68> U. Müller
Z. Naturforsch. 34b, 1064 (1979)
- <69> G.H. Cheesman und A.I.T. Finney
Acta Cryst. B26, 904 (1970)
- <70> T. Migchelsen und A. Vos
Acta Cryst. 23, 796 (1967)
- <71> O. Hassel und C. Rømming
Acta Chem. Scand. 21, 2659 (1967)
- <72> F.D. Chattaway, G. Hoyle
J. Chem. Soc. 123, 654 (1923)

- <73> R. Bougon, P. Charpin und J. Soriano
C.R. Acad. Sci., Ser. C 272, 565 (1971)
- <74> H.J. Emeleus und A.G. Sharpe
J. Chem. Soc. 2206 (1949)
- <75> G.B. Hargreaves und R.D. Peacock
J. Chem. Soc. 2373 (1960)
- <76> K.O. Christie
Inorg. Chem. 11, 1215 (1972)

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Axel Parlow
Geburtsdatum und -ort: 24. Oktober 1951, Prenzlau / DDR
Wohnsitz in Berlin (West) seit 1955

Ausbildung und Arbeitsverhältnisse:

April 1958 - April 1962	Grundschule Berlin-Zehlendorf
April 1962 - Januar 1971	Gymnasium zu Berlin-Steglitz (altsprachlich)
Januar 1971	Abitur
seit April 1971	Chemiestudium an der FU Berlin
März 1974	Diplom-Vorprüfung
April 1977 - Januar 1978	Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartl
April 1977 - Juni 1978	studentischer Tutor
seit 1978	Arbeiten an der vorliegenden Dissertation
Juni 1978 - Okt. 1981	Wiss. Assistent (Teilzeit)
seit Oktober 1981	Wiss. Mitarbeiter (Vollzeit)

